Über Umsetzungen von Phosphinen mit Carbonyl-Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

HELMUT BIRKNER
aus Hindenburg/Oberschlesien

1962

7255

ÜBER UMSETZUNGEN VON PHOSPHINEN MIT CARBONYL-VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Helmut Birkner

aus

Hindenburg/Oberschlesien

- 1962 -

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1962

Dekan: Professor Dr. K. G. Grell

1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Hellmann

2. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen Müller

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Hellmann am Chemischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. H e l l m a n n

danke ich herzlich für die grosszügige und wohlwollende Unterstützung und die mir gewährte Freizügigkeit bei der Arbeit.

Inhalt

A. Einleitung 11

B. Reaktionen von Phosphorverbindungen mit Aldehyden und Ketonen 13

1. Vergleich mit der Aminchemie 13
2. Bekannte Umsetzungen von Phosphorwasserstoff und Phosphinen mit Carbonylverbindungen 16
3. Bekannte Umsetzungen von primären und sekundären Phosphinoxyden, Dialkylphosphiten und Unterphosphoriger Säure mit Carbonylverbindungen 20
4. Zur Alkalispaltung von 1-Hydroxyalkyl-phosphoniumsalzen 22

C. Ergebnisse der eigenen Arbeit 24

I. Darstellung und Reaktionen von Hydroxymethyl-phosphinen 24

1) Hydroxymethyl-diäthyl-phosphin 25
2) Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin 27
3) Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin 29
4) Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphin 31
5) Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin 32
6) Umlagerung von Hydroxymethyl-phosphinen 37

II. Darstellung von 1-Hydroxyalkyl-phosphinoxyden . . . 43

1) Umsetzungen mit Diphenylphosphin 43
2) Umsetzungen mit anderen Phosphinen 45
3) Zur Frage des Reaktionsmechanismus 48

III. Zur Konstitution und Reaktivität von Hydroxymethyl-phosphoniumsalzen 50

IV. Synthesen mit Hilfe von Hydroxymethyl-phosphinen bzw. -phosphoniumsalzen 55

V. Zusammenfassung 58

D. Beschreibung der Versuche

I. Hydroxymethyl-phosphine (Darstellung und Reaktionen)

A. Hydroxymethyl-diäthyl-phosphin

1. Darstellung von Hydroxymethyl-diäthyl-phosphin (II)

a) Umsetzung von Diäthylphosphin mit Paraformaldehyd . 60

b) Spaltung von Bis-(hydroxymethyl)-diäthyl-phosphoniumchlorid (V) 60

2. Reaktionen des Hydroxymethyl-diäthyl-phosphins (II)

a) Hydroxymethyl-triäthyl-phosphoniumjodid (III) . . . 61

b) Umsetzung mit Schwefel 61

c) Verhalten gegen Oxydationsmittel 62

d) Verhalten gegen wässr. Formalin 62

B. Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin

3. Darstellung von Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin(VII)

a) Umsetzung von Äthylphosphin mit Paraformaldehyd . . 62

b) Spaltung von Tris-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphoniumjodid (X) 63

4. Reaktionen von Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin (VII)

a) Bis-(chlormethyl)-diäthyl-phosphoniumfluoborat(IX) 64

b) Verhalten gegen Oxydationsmittel 64

C. Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin

5. Darstellung von Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin (XII)

a) Umsetzung von Diphenylphosphin mit Paraformaldehyd 65

b) Spaltung von Bis-(hydroxymethyl)-diphenyl-phosphoniumchlorid (XV) 66

6. Reaktionen von Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin (XII)

a) Hydroxymethyl-diphenyl-phosphinsulfid (XIII) . . . 66

b) Hydroxymethyl-diphenyl-phosphinoxyd (XIV) 67

D. Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphin

7. Darstellung von Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphin (XVII)

a) Umsetzung von Phenylphosphin mit Paraformaldehyd . 67

b) Spaltung von Tris-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphoniumchlorid (XXII) 68

8. Reaktionen von Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphin (XVII)

a) Bis-(chlormethyl)-äthyl-phenyl-phosphonium-fluoborat (XIX) 69

b) Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphinsulfid (XX) . . 69

c) Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphinoxyd (XXI) . . . 70

d) Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd und Jod 70

9. Phenyl-phosphonige Säure 71

E. Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin

10. Bis-(hydroxymethyl)-dicyclohexyl-phosphonium-chlorid (XXIV) 71

11. Bis-(chlormethyl)-dicyclohexyl-phosphonium-chlorid (XXVII) 72

12. Bis-(hydroxymethyl)-dicyclohexyl-phosphonium-jodid (XXVI) 72

13. Darstellung von Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin (XXV)

a) Umsetzung von Dicyclohexyl-phosphin und Paraformaldehyd 73

b) Spaltung von Bis-(hydroxymethyl)-dicyclohexyl-phosphoniumchlorid (XXIV) 74

14. Reaktionen von Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin(XXV)

a) Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphinsulfid (XXIX) . 74

b) Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphinoxyd (XXVIII) . 75

c) Verhalten gegen Äthyljodid 76

15. Äthyl-dicyclohexyl-phosphonium-hydrojodid (XXX) . . . 76

F. Thermische Zersetzung von Hydroxymethyl-phosphinen (Abspaltung von Formaldehyd und Umlagerung)

16. Zersetzung von Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin (XII) bei 12 Torr 77

17. Zersetzung von Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin (XII) bei Atmosphärendruck 77

18. Zersetzung von Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin (XXV) im Wasserstrahlvakuum 79

19. Zersetzung von Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin (XXV) bei Atmosphärendruck 80

20. Zersetzung von Hydroxymethyl-diäthyl-phosphin (II) bei Atmosphärendruck 81

II. 1-Hydroxyalkyl-phosphinoxyde

A. Umsetzungen von Phosphinen mit Ketonen und Sauerstoff (Tabelle IV)

21. (1-Hydroxy-isopropyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXa) . 82

22. (1-Hydroxy-isobutyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXb) . 83

23. (1-Hydroxy-isoamyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXc) . . 83

24. (1-Hydroxy-cyclopentyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXd) 84

25. (1-Hydroxy-cyclohexyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXe) 84

26. (1-Hydroxy-cyclopentyl)-diäthyl-phosphinoxyd (XXXIXf) 85

27. (1-Hydroxy-cyclohexyl)-diäthyl-phosphinoxyd (XXXIXg) . 85

28. (1-Hydroxy-benzhydryl)-diäthyl-phosphinoxyd (XXXIXh) . 86

29. Bis-(1-hydroxy-isopropyl)-phenyl-phosphinoxyd (XXXIXi) 86

B. Vergleichspräparate, Versuche zur Klärung des Mechanismus

30. (1-Hydroxy-isopropyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXa) aus Diphenyl-phosphinoxyd und Aceton 87

31. Umsetzung von Diphenyl-phosphinoxyd mit Aceton ohne Katalysator 87

32. (1-Hydroxy-cyclohexyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXe) aus Diphenyl-phosphinoxyd und Cyclohexanon 88

33. Umsetzung von Diphenylphosphin mit Benzylbromid in Aceton 88

III. Reaktionen der Hydroxymethyl-phosphoniumsalze

34. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs

a) von Bis-(hydroxymethyl)-diphenyl-phosphoniumbromid 89

b) von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumbromid . . . 89

A. Acylierungen mit Acet- und Benzoesäure-anhydrid (Tabelle V)

35. (Acetoxy-methyl)-triphenyl-phosphoniumfluoborat (XLVa) 90

36. (Benzoyloxy-methyl)-triphenyl-phosphoniumfluoborat (XLVc) 90

37. Tris-(benzoyloxy-methyl)-phenyl-phosphoniumfluoborat (XLVd) 91

38. Bis-(acetoxy-methyl)-diphenyl-phosphoniumfluoborat (XLVe) 91

39. Bis-(acetoxy-methyl)-dicyclohexyl-phosphoniumperchlorat (XLVf) 92

B. Umsetzung mit Phenyl-isocyanat

40. Phenyl-urethan LI des Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumfluoborats 92

C. Umsetzungen mit Diazomethan

41. Umsetzung von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumjodid (Lb) mit Diazomethan 93

42. Umsetzung von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumfluoborat (Lc) mit Diazomethan 93

43. Umsetzung von Triphenylphosphin, Diazomethan und Borfluorwasserstoffsäure 94

44. Methyl-triphenyl-phosphoniumfluoborat (LIIIb) 94

D. Thermische Zersetzung von Hydroxymethyl-phosphoniumsalzen

45. Thermische Zersetzung von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (La) 95

IV. Synthesen verschieden substituierter quartärer Phosphoniumsalze

46. Methyl-äthyl-benzyl-phenyl-phosphoniumjodid (LIV) . . 96

47. Methyl-(n-propyl)-(n-butyl)-phenyl-phosphoniumjodid (LV) 98

48. Methyl-(n-propyl)-(n-butyl)-phenyl-phosphoniumjodid (LV) (Isolierung einer Zwischenstufe) (vgl. Versuch 47) 99

49. (n-Propyl)-(n-butyl)-benzyl-phenyl-phosphoniumjodid (LVI) 100

Infrarot-Daten 102

L i t e r a t u r 103

A. Einleitung

Während organische Reste in einfacher Weise über Sauerstoff oder Schwefel mit einem Phosphoratom zu Estern bzw. Thioestern verbunden werden können, macht die gezielte Einführung einer neuen P-C-Bindung Schwierigkeiten. Daher waren Phosphine mit verschiedenen organischen Resten bis vor kurzem nur schwer zugänglich.

In jüngster Zeit wurden jedoch Methoden entwickelt, die diese Lücke schliessen und damit der Phosphorchemie einen neuen Anstoss gegeben haben. Zu den wichtigsten gehören die Reduktion von Chlorphosphinen [1)2)3)], die Alkylierung von Phosphor-Metall-Verbindungen [4)5)6)3)7)], die Abspaltung des Benzylrestes [8)9)10)], des β-Cyanäthyl- [11)] oder des Hydroxymethylrests [12)13)14)] aus Phosphoniumsalzen.

Ein synthetisches Prinzip, das wegen der Einfachheit der Durchführung und der grossen Anwendungsbreite in steigendem Masse zur Geltung kommt, beruht auf der Addition einer Phosphor-Komponente an ein Doppelbindungssystem.

Hierfür eignen sich vor allem Substanzen mit einer oder mehreren P-H-Bindungen, also Phosphorwasserstoff, primäre und sekundäre Phosphine, primäre und sekundäre Phosphinoxyde, Dialkylphosphite und Phosphorige bzw. Unterphosphorige Säure. Reaktionspartner können aktivierte Olefine, Carbonylverbindungen und Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungssysteme sein.

So addieren sich Phosphorwasserstoff, primäre und sekundäre Phosphine ohne Katalysator beim Erhitzen an Acrylnitril oder Acrylester [15)16)17)]:

$$(C_6H_5)_2\overline{P}\text{-}H + CH_2{=}CH\text{-}CN \longrightarrow (C_6H_5)_2\overline{P}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN$$

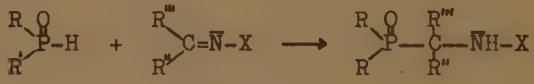
In manchen Fällen wurden Basen oder Metallsalze wie $NiCl_2$ als Katalysator benützt [18)19)]; zuweilen führte man die Reaktion bei weniger aktiven Olefinen unter radikalischen Bedingungen durch [20)].

In Gegenwart von Säure reagieren nach H.Hoffmann [21)] auch tertiäre Phosphine mit aktivierten Doppelbindungen unter Bildung von Phosphoniumsalzen:

$$(C_6H_5)_3\bar{P} + H_2C{=}CH{-}Y \xrightarrow{HX} \left[(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}{-}CH_2{-}CH_2{-}Y\right] X^{\ominus}$$

Primäre und sekundäre Phosphinoxyde lagern sich unter basischer Katalyse [22)], Dialkylphosphite [23)] und Phosphorige Säure [24)] mit Hilfe von Radikalbildnern an olefinische Doppelbindungen an.

N.Kreutzkamp [25)] hat gezeigt, dass auch die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung von Iminen, Schiffschen Basen, Oximen und Hydrazonen sekundäre Phosphinoxyde aufzunehmen vermag. Die Reaktion erfolgt durch einfaches Erwärmen der Komponenten in Äthanol:



Am längsten bekannt sind die Additionen an Carbonyl-Verbindungen. Diese Reaktionen werden im nächsten Abschnitt ausführlicher besprochen.

Auch andere Doppelbindungssysteme, wie Schwefelkohlenstoff, Kohlendioxyd, Chinone etc. können unter Bildung polarer Addukte mit Phosphinen reagieren [26)], z.B.

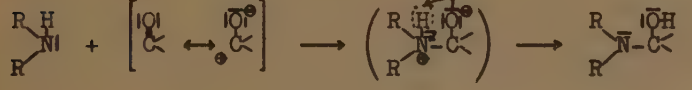
$$(C_2H_5)_3\bar{P} + CS_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3\overset{\oplus}{P}{-}\underset{S_{\ominus}}{C}{=}S$$

B. Reaktionen von Phosphorverbindungen mit Aldehyden und Ketonen

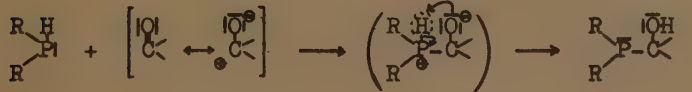
1. Vergleich mit der Aminchemie

Betrachtet man die Addition eines Phosphins an eine Carbonylverbindung, so drängt sich der Vergleich mit der Aminchemie auf. Während aber die Reaktionen von Aminen mit Aldehyden und Ketonen sehr gut untersucht sind, hat man sich mit den analogen Umsetzungen der Phosphine - von einigen Ausnahmen früheren Datums abgesehen - erst in den letzten Jahren näher beschäftigt. Das ist wohl zum Teil darauf zurückzuführen, dass primäre und sekundäre Phosphine bis vor kurzem schwer zugänglich waren. Ausserdem hat erst in jüngster Zeit die Industrie Interesse für die 1-Hydroxyalkyl-Phosphorverbindungen gezeigt; die Kondensationsprodukte von Aminen und Carbonylverbindungen sind dagegen schon lange sehr geschätzte Zwischenprodukte in der synthetischen organischen und pharmazeutischen Chemie.

Das Prinzip dieser Additionsreaktion der Amine (1) und Phosphine (2) ist das gleiche:



(1)



(2)

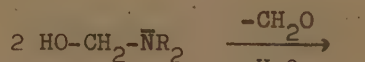
Der erste Schritt besteht in der Einlagerung des freien Elektronenpaares am Stickstoff bzw. Phosphor in die Elektronenlücke der aufpolarisierten Carbonylgruppe [27]. In den meisten Fällen führen Folgereaktionen zu einer Stabilisierung des Adduktes.

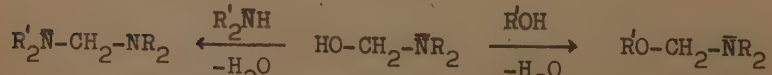
In saurer Lösung wird die Carbonyl-Komponente aktiviert. Ist aber das Phosphin zu stark basisch, so kann die Addition des Aldehyds oder Ketons wegen der Phosphoniumsalz-Bildung ausbleiben [14].

Wählt man Formaldehyd als Reaktionspartner, so kommt man zu Hydroxymethyl-Verbindungen, z.B. [14],

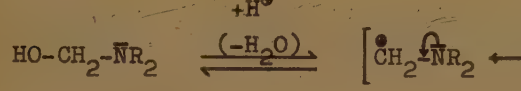
in deren Eigenschaften der Unterschied zwischen den organischen Abkömmlingen des Stickstoffs und des Phosphors besonders deutlich wird.

Die HYDROXYMETHYL-AMINE oder N-Halbacetale des Formaldehyds sind unbeständige, nicht destillierbare Flüssigkeiten, die beim Erwärmen unter Abspaltung von Formaldehyd in die N,N-Acetale übergehen [28]. Die grosse Reaktivität der N-Halbacetale zeigt sich ferner darin, dass sie ohne Katalysator bei Raumtemperatur mit Alkoholen in die N,O-Acetale, mit Aminen in die N,N-Acetale übergehen.





Nach Alexander und Underhill [29] sind die Methylolamine als Zwischenprodukte bei der "Mannich-Reaktion" anzusehen; in saurem Medium werden daraus wahrscheinlich Immonium-Ionen gebildet, die einen nucleophilen Partner alkylieren können [28].



Wie später gezeigt wird, sind HYDROXYMETHYL-PHOSPHINE zwar auch nur zum Teil destillierbar, aber doch wesentlich stabiler als die entsprechenden Amine.

Bemerkenswert ist die leichte Alkylierbarkeit der Methylolphosphine. Diese ausgeprägte Tendenz zur nucleophilen Reaktion ist ein Merkmal aller Verbindungen des dreiwertigen Phosphors und mit den sterischen Eigenheiten der Phosphine eng verknüpft. Die Basizität nimmt zwar in der fünften Gruppe vom Stickstoff zum Wismut stark ab, der Atomradius steigt aber in der gleichen Richtung an, so dass sich dem elektrophilen Partner eine grössere Angriffsfläche bietet. Ausserdem befindet sich das P-Atom in den tertiären Phosphinen an der Spitze einer starren Pyramide, während der Stickstoff in den tertiären Aminen bekanntlich durch die Pyramidenbasis hindurchschwingen kann. Den Beweis dafür erbrachte kürzlich L.Horner [30] als es ihm gelang, asymmetrisch substituierte tertiäre Phosphine in die optischen Antipoden zu spalten.

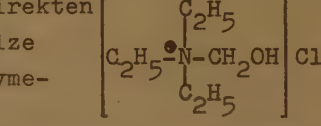
Der Phosphor wird also dem Reaktionspartner ohne Abschirmung durch organische Reste "dargeboten". Die gegenläufigen Einflüsse von Basizität und Grösse des Zentralatoms bedingen die maximale Nucleophilie des Phosphors.

Nucleophilie und Dipolmoment (Tabelle I) laufen parallel: Während Triphenylamin, -stibin und -bismutin überhaupt nicht mit Methyljodid reagieren, setzt sich Triphenylarsin erst bei erhöhter Temperatur, Triphenylphosphin jedoch in stark exothermer Reaktion um [31]

	Dipolmomente (in Debye)	
$(C_6H_5)_3N$	0,26	Basizität ↑
$(C_6H_5)_3P$	1,45	Nucleophilie ↓
$(C_6H_5)_3As$	1,07	
$(C_6H_5)_3Sb$	0,57	
$(C_6H_5)_3Bi$	0	

Tab. I [32]

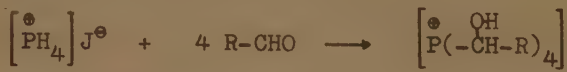
Ebenso ausgeprägt ist die grössere Nucleophilie des Phosphors in den Methylolphosphinen. Im Gegensatz zu diesen sind die N-Halbacetale des Formaldehyds nicht alkylierbar. Es sind nur wenige, auf einem indirekten Weg gewonnene Methylol-ammoniumsalze bekannt, z.B. das Triäthyl-hydroxymethyl-ammoniumchlorid [33].



In Wasser zerfällt dieses Salz in tertiäres Amin, Formaldehyd und Salzsäure. Die entsprechende Phosphorverbindung ist nach H.Hellmann und O.Schumacher [14] wesentlich stabiler. Sie wird auch von siedendem Wasser nicht angegriffen.

2. Bekannte Umsetzungen von Phosphorwasserstoff und Phosphinen mit Carbonylverbindungen

Als Erster hat Girard [34] schon 1884 bei der Umsetzung von Phosphoniumjodid mit Carbonylverbindungen 1-Hydroxyalkyl-phosphoniumsalze erhalten, in denen die Wasserstoffatome des Phosphoniumjodids ganz oder teilweise durch organische Reste ersetzt waren, z.B.



Zu den gleichen Produkten kamen 1888 Messinger und Engels [35], als sie Phosphorwasserstoff in Gegenwart von Säure auf Acet- und Propionaldehyd einwirken liessen:

1921 [36] und 1930 [37] beschrieb A.Hoffman die Darstellung von Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (THPC)

$$PH_3 + 4\,CH_2O + HCl \longrightarrow \left[P(CH_2OH)_4\right]Cl^{\ominus}$$

durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in wässriges salzsaures Formalin. Heute stellt die Firma Wilson & Co. das Salz in technischem Masstab her.

In neuerer Zeit zeigte H.Hoffmann [12], dass sich allgemein Aldehyde in saurer Lösung mit Triphenylphosphin zu 1-Hydroxyalkyl-triphenyl-phosphoniumsalzen umsetzen:

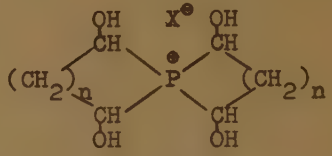
$$(C_6H_5)_3P + R\text{-}CHO \xrightarrow{+HCl} \left[(C_6H_5)_3P\text{-}CH(OH)\text{-}R\right]Cl^{\ominus}$$

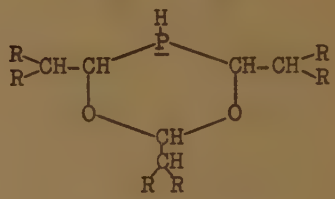
Mit Formaldehyd und Säure erhält man aus primären, sekundären und tertiären Phosphinen nach H.Hellmann und O.Schumacher [13][14] quantitativ die entsprechenden Hydroxymethyl-phosphoniumsalze:

$$R_{(3-n)}PH_{(n)} + (n+1)CH_2O \xrightarrow{+HX} \left[R_{(3-n)}P(CH_2OH)_{(n+1)}\right]X^{\ominus}$$

Eine Arbeit von Sh.A.Buckler und V.P.Wystrack [38] aus dem Jahre 1961 beschreibt die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten aliphatischer Aldehyde. Danach ergeben bei der Umsetzung mit Phosphorwasserstoff in saurer Lösung n-Alkylaldehyde in guten Ausbeuten Tetrakis-(1-hydroxyalkyl)-phosphoniumsalze; Dialdehyde führen zu Spiroverbindungen, α-verzweigte Aldehyde zu Phosphorheterocyclen und in α-Stellung stark negativierte Aldehyde wie Chloral zu sekundären Bis-(1-hydroxyalkyl)-phosphinen, wie die folgende Übersicht zeigt:

a) $4\ R\text{-}CH_2\text{-}CHO + PH_3 \xrightarrow{+HX} \left[P(-CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}R)_4\right]X^{\ominus}$

b) $2\ \begin{matrix}CHO\\(CH_2)_n\\CHO\end{matrix} + PH_3 \xrightarrow{+HX}$ 

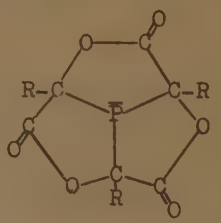
c) $3\ \begin{matrix}R\\R\end{matrix}CH\text{-}CHO + PH_3 \xrightarrow{(HX)}$ 

d) $2\ Cl_3C\text{-}CHO + PH_3 \xrightarrow{(HX)} (Cl_3C\text{-}CH(OH)\text{-})_2P\text{-}H$

Setzt man Benzaldehyd in die Reaktion ein, so erhält man nach Buckler [39] ein tertiäres Phosphinoxyd:

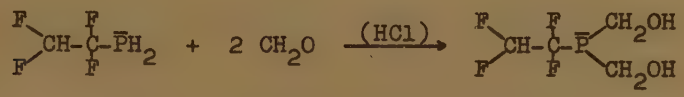
e) $3\ C_6H_5\text{-}CHO + PH_3 \xrightarrow{(HX)} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}P(=O)(\text{-}CH(OH)\text{-}C_6H_5)_2$

Schliesslich sollen sich α-Ketosäuren zu Gebilden von urotropinähnlicher Struktur umsetzen [40]:

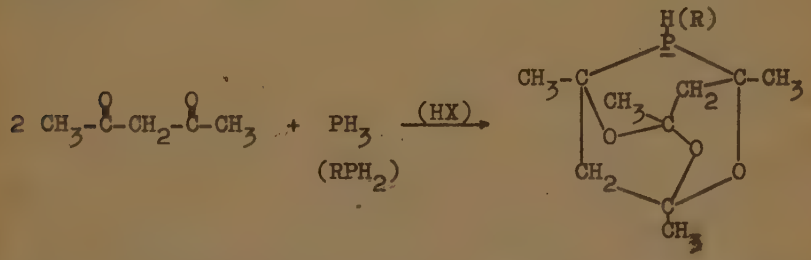
f) $3\ R\text{-}C(=O)\text{-}C(=O)\text{-}OH + PH_3 \xrightarrow{(HX)}$ 

Es ist interessant, dass nur unverzweigte aliphatische Aldehyde mit Phosphorwasserstoff und Mineralsäure bis zur Quartärsalzstufe reagieren. Sterische Hinderung oder stark elektronensaugende Substituenten im Aldehyd machen offenbar den Eintritt des 4. organischen Restes oder sogar schon eines 3. unmöglich. Im Falle des Chlorals z.B. ist das entstehende sekundäre Phosphin so schwach basisch, dass keine weitere Addition erfolgt. Das 1,1,2,2-Tetrafluoräthyl-

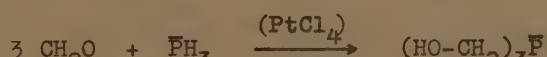
phosphin ist selbst mit dem reaktiven Formaldehyd als Partner in stark saurer Lösung nicht mehr zur Salzbildung befähigt [41]:



Überraschend ist auch die grosse Tendenz zur Bildung von Heterocyclen, die sich kürzlich bei der Reaktion von Phosphorwasserstoff und primären Phosphinen mit Pentan-dion-(2,4) wieder bestätigt hat [42]. Es entsteht ein Trioxa-phospha-adamantan:



Eine weitere Darstellung von einfachen Alkylol-1-phosphinen ist in einigen Patenten der Farbwerke Hoechst [43)44)] beschrieben. Die Autoren setzten Formaldehyd oder höhere Aldehyde mit Phosphorwasserstoff um, wobei sie vor allem Verbindungen von Elementen der 8. Gruppe als Katalysator benützten, z.B.



Ohne Katalysator, durch rein thermisch angeregte Addition, gelang es schliesslich H.Hellmann und O.Schumacher [14], aus Diäthylphosphin und Paraformaldehyd das tertiäre Methylolphosphin herzustellen:

Die Reaktion erinnert an die ebenfalls nur durch Erwärmen bewirkte Addition von Dialkylphosphiten an Carbonylverbindungen [45]. (s.S.21)

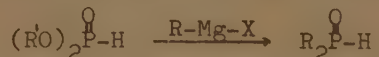
Gegen Ende der eigenen Arbeit berichtete H.Schindlbauer [46] auf dem Wiener Chemikertreffen 1961 über Untersuchungen an Alkylol-1-phosphinen.

3. Bekannte Umsetzungen von primären und sekundären Phosphinoxyden, Dialkylphosphiten und Unterphosphoriger Säure mit Carbonylverbindungen

Phosphinige Säuren und Phosphorigsäure-dialkyl-ester liegen in zwei tautomeren Formen vor:

Das Studium der IR-Spektren hat gezeigt, dass die Gleichgewichte weitgehend auf die rechte Seite verschoben sind [47)48].

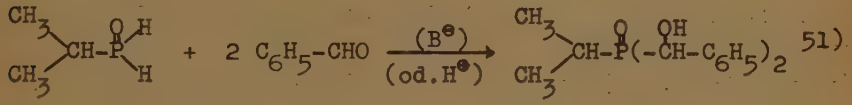
Während Dialkylphosphite seit langem bekannt und gut zugänglich sind, wurden primäre und sekundäre Phosphinoxyde erst in den letzten Jahren dargestellt. Von den Synthesemöglichkeiten [49)50)51)48] sei hier nur die Umsetzung von Dialkylphosphiten mit überschüssigem Grignard-Reagens [52)53] nach R.H.Williams und L.A.Hamilton angeführt.



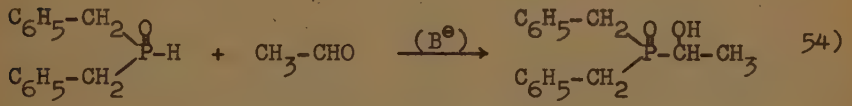
Die sekundären Phosphinoxyde sind im Gegensatz zu früheren Behauptungen durchaus stabil gegen Luft. Die niederen Glieder lassen sich unzersetzt destillieren [48]. Stabilität gegen Luft bedeutet aber nicht, dass es ohne weiteres möglich ist, bei der Luftoxydation von sekundären Phosphinen die Zwischenstufe der sekundären Phosphinoxyde zu fassen. Im Normalfall geht die Oxydation weiter bis zur Phosphinsäure.

In der eigenen Arbeit wurde gefunden, dass die bei der Luftoxydation von primären und sekundären Phosphinen intermediär gebildeten Phosphinoxyde sich bequem abfangen lassen, wenn man Carbonylverbindungen zusetzt.

Die entstehenden Addukte wurden bisher aus anderweitig hergestelltem Phosphinoxyd (s.oben) und Carbonylverbindungen unter Basenkatalyse erhalten, z.B.



51)

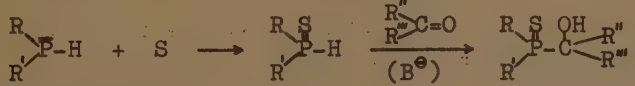


54)

Primäre Phosphinoxyde reagieren auch unter Säurekatalyse [51].

Die Angaben über Art und Menge des Katalysators sind verschieden. Ein eigener Versuch ergab, dass zur Reaktion von Diphenylphosphinoxyd mit Aceton kein Katalysator benötigt wird.

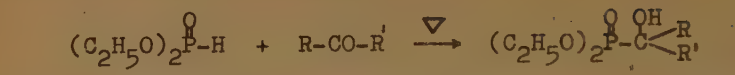
Erwähnenswert ist, dass sich auch sekundäre Phosphinsulfide, die sich aus sekundären Phosphinen mit einem Mol Schwefel leicht bilden, mit Carbonylverbindungen zu 1-Hydroxyalkyl-phosphinsulfiden umsetzen [55]:



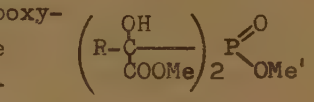
Die analogen basisch katalysierten Umsetzungen der Dialkylphosphite mit Aldehyden und Ketonen sind schon früher untersucht worden [56]. Als P-H-acide Verbindungen sind sie auch in α-Aminoalkylierungsreaktionen mit Erfolg eingesetzt worden [57].

1960 berichtete M.S.Kharasch über die ausschliesslich thermisch angeregte Addition von Phosphorigsäure-diäthyl-

ester an Ketone und Aldehyde [45].

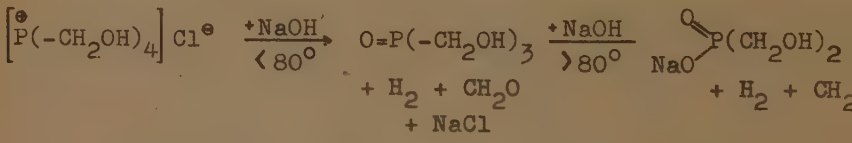


Mit dem gleichen Erfolg ist auch Unterphosphorige Säure an Carbonylverbindungen angelagert worden. So erhielten z.B. S.Frank und S.A.Buckler [58] bei der Umsetzung mit α-Ketosäuren Salze von Bis-(1-alkyl-1-carboxy-1-hydroxymethyl)-phosphinsäuren, die als Komplexbildner für Schwermetallionen dienen.

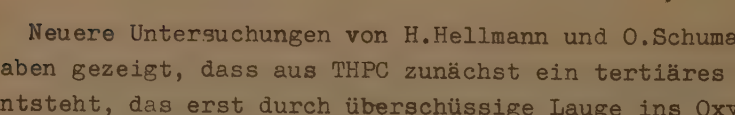


4. Zur Alkalispaltung von 1-Hydroxyalkyl-phosphoniumsalzen

Schon Messinger und Engels [35] haben 1888 eine Zersetzung der 1-Hydroxyalkyl-phosphoniumsalze beobachtet, doch erst A.Hoffman [37] untersuchte 1930 die Spaltung eines Methylol-phosphoniumsalzes genauer. Danach zerfällt Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (THPC) beim Behandeln mit Alkali unterhalb 80° in Tris-(hydroxymethyl)-phosphinoxyd, während sich beim Erwärmen über 80° Bis-(hydroxymethyl)-phosphinsäure bildet:

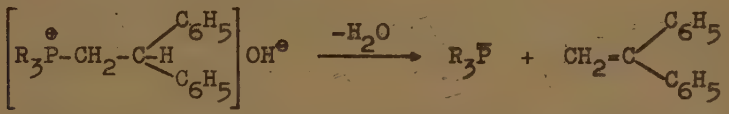


Neuere Untersuchungen von H.Hellmann und O.Schumacher [14] haben gezeigt, dass aus THPC zunächst ein tertiäres Phosphin entsteht, das erst durch überschüssige Lauge ins Oxyd umgewandelt wird:

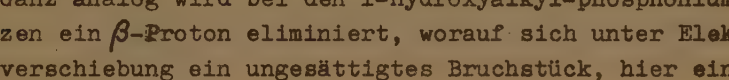


In gleicher Weise werden auch andere Hydroxymethyl-phosphoniumsalze [14] und darüber hinaus allgemein Alkylol-1-phosphoniumsalze [46)12)59)60)] von Alkalien zu tertiären Phosphinen abgebaut.

Der alkalische Phosphoniumsalz-Abbau führt normalerweise zu Phosphinoxyden (Ingold-Abbau) [61]. Der für Ammoniumsalze typische Zerfall unter β-Eliminierung (Hofmann-Abbau) tritt bei den Phosphoniumsalzen nur ein, wenn das β-Proton genügend gelockert ist [61)62)], wie im Trialkyl-(β,β-diphenyl-äthyl)-phosphoniumhydroxyd:



Ganz analog wird bei den 1-Hydroxyalkyl-phosphoniumsalzen ein β-Proton eliminiert, worauf sich unter Elektronenverschiebung ein ungesättigtes Bruchstück, hier ein Aldehyd, abspaltet:



In Ausnahmefällen scheint allerdings auch teilweise ein Abbau zu Phosphinoxyden zu erfolgen, wie S.Trippett [59] angibt:

Die Leichtigkeit der Spaltung hängt stark von der Natur der Reste R im Alkylol-1-phosphoniumsalz ab. Elektronensaugende Substituenten lockern das β-ständige H-Atom, das durch seine Position am Sauerstoff und die benachbarte positive Ladung am Phosphor ohnehin stark aktiviert ist, noch mehr; elektronenspendende Reste üben eine stabilisierende Wirkung aus. So zerfällt Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid z.Tl. schon in heissem Wasser, während Hydroxymethyl-triäthyl-phosphoniumjodid selbst gegen Laugen bei Raumtemperatur stabil ist [14].

Unterwirft man ein Phosphoniumsalz mit mehreren 1-Hydroxy-alkylgruppen der alkalischen Spaltung, so erhält man in der Regel, immer jedoch bei Hydroxy m e t h y l - phosphoniumsalzen, 1-Hydroxyalkyl-bzw. Hydroxymethyl-phosphine.
Letztere sind bisher meist nicht in Substanz gewonnen, sondern im Spaltungsgemisch mit Alkylierungsmitteln quaterniert worden.

Es war eine Hauptaufgabe der eigenen Arbeit, diese H y d r o x y m e t h y l - p h o s p h i n e zu isolieren und ihre Stabilität und Reaktionsfähigkeit zu prüfen. Darüber hinaus sollten die Untersuchungen [14] über das Verhalten der Hydroxymethyl-phosphoniumsalze, die man aus den Methylolphosphinen durch Alkylierung leicht erhält, fortgesetzt werden.

C. E r g e b n i s s e d e r e i g e n e n A r b e i t

I. Darstellung und Reaktionen von Hydroxymethyl-phosphinen

Zwei Wege für die Darstellung von Methylol-phosphinen boten sich an:

1) die alkalische Spaltung von Hydroxymethyl-phosphoniumsalzen,

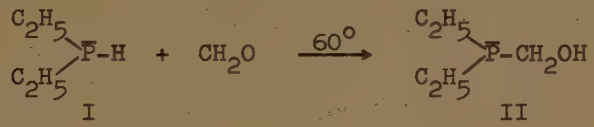
2) die Addition von primären und sekundären Phosphinen an Formaldehyd.

Es soll gezeigt werden, dass man bei allen untersuchten Beispielen nach beiden Verfahren zu identischen Produkten kommt, wobei die Direktaddition wegen ihrer Einfachheit meist vorzuziehen ist.

Die im letzten Abschnitt (s.S.15) erwähnte Stabilität der Methylolphosphine ist eine relative Grösse und hängt von den Liganden am Phosphor ab.

1) Hydroxymethyl-diäthyl-phosphin (II)

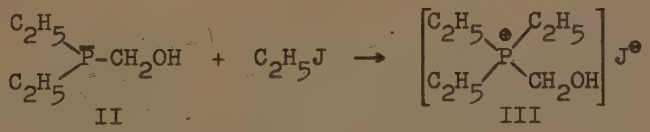
Nach H.Hellmann und O.Schumacher [14] erfolgt die Reaktion zwischen Diäthylphosphin (I) und Paraformaldehyd beim Erwärmen der Komponenten auf 60° ohne jeden Katalysator.



I II

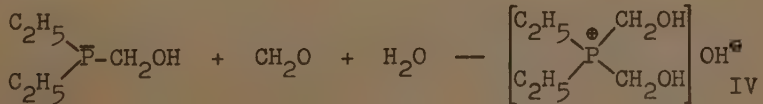
Das Hydroxymethyl-diäthyl-phosphin (II) lässt sich im Vakuum bei 70° unzersetzt über eine kleine Vigreux-Kolonne als farbloses Öl ohne Rückstand destillieren. - Unter Berücksichtigung der unvermeidbaren Verluste lässt die Ausbeute von 80% auf vollständigen Umsatz schliessen.

Mit Äthyljodid wird aus II in stark exothermer Reaktion das bekannte Hydroxymethyl-triäthyl-phosphoniumjodid (III) [14] erhalten:



II III

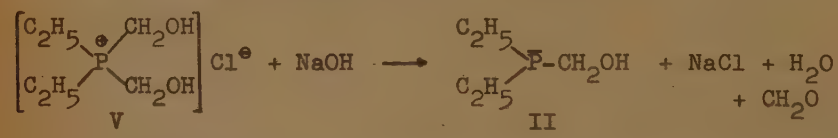
Die Umsetzung zum Methylolphosphin II muss unter Ausschluss von Wasser durchgeführt werden, da sich sonst das Bis-(hydroxymethyl)-diäthyl-phosphoniumhydroxyd (IV) bilden kann,



IV

wie ein Versuch sehr deutlich zeigt. Hydroxymethyl-diäthylphosphin (II) ist in Wasser unlöslich, geht aber bei Zugabe von wässrigem Formalin unter Selbsterwärmung augenblicklich in Lösung. - Umgekehrt lässt sich Bis-(hydroxymethyl)-diäthylphosphoniumchlorid (V) in der Kälte nicht mehr durch Natronlauge spalten [14], d.h. das oben formulierte Gleichgewicht liegt bei Raumtemperatur auf der rechten Seite.

Wohl aber gelingt diese Spaltung durch Natronlauge bei höherer Temperatur. So kann auch aus dem Salz V das Phosphin dargestellt werden.(V wird aus Diäthylphosphin, Salzsäure und Formalin, oder aus THPC gewonnen [14].) Beim Erwärmen einer äthanolischen Lösung von rohem öligem V mit der äquivalenten Menge festen Natriumhydroxyds tritt bei 70° plötzlich unter weiterer Selbsterwärmung bis zum Sieden und Abscheidung von Kochsalz die Reaktion ein:



Die Isolierung des Methylolphosphins II bereitet jedoch Schwierigkeiten, da nach dem Gesagten beim Abkühlen leicht teilweise Rückreaktion mit dem Formaldehyd zum Phosphoniumhydroxyd eintritt. Die Abtrennung des Formaldehyds gelang auch durch Destillation nur unvollkommen.

Das Phosphin II wurde nach Vertreiben des Lösungsmittels (Äthanol) vom Kochsalz abdestilliert. Der Siedepunkt blieb nicht konstant, und die Ausbeute war schlecht. Im Kühler schlug sich polymerer Formaldehyd nieder.- Die Identifizierung von II erfolgte über das quartäre Phosphoniumsalz III durch Umsetzung mit Äthyljodid. Abtrennen des Kochsalzes vor der Destillation trug nicht zur Erhöhung der Ausbeute bei.

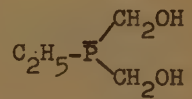
Ebenso schlugen alle Versuche fehl, das Methylolphosphin II in wässriger Lösung darzustellen und dann mit einem organischen Lösungsmittel auszuschütteln. Offenbar ist im Gleich-

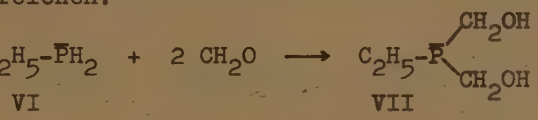
gewicht so wenig freies Phosphin vorhanden, dass es sich nicht extrahieren lässt.

Mit Oxydationsmitteln und Schwefel reagiert II heftig unter Bildung dicker farbloser Öle, die sich nicht in eine analysierbare Form bringen lassen.

2) Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin (VII)

Die Darstellung aus den Komponenten gelang wegen des niedrigen Siedepunktes des Äthylphosphins (VI) von 20° nur in sehr schlechter Ausbeute. Die Reaktionspartner wurden bei -70° zusammengebracht, sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt und schliesslich kurz auf dem Dampfbad erhitzt. Nicht verbrauchtes Phosphin destillierte ab.- Eine vollständige Umsetzung liesse sich vermutlich im Bombenrohr erreichen.

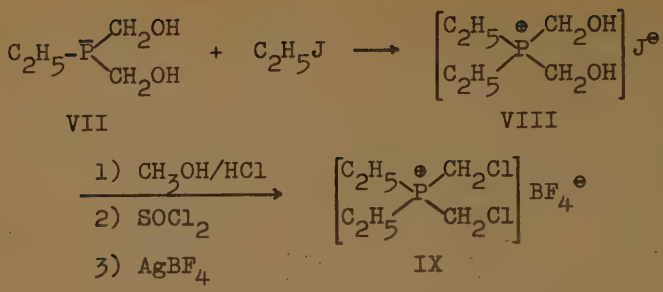




VI VII

Dass sich bei den milden Reaktionsbedingungen der Paraformaldehyd überhaupt mit dem Äthylphosphin umsetzt, spricht für die grosse Bildungstendenz des Methylolphosphins.

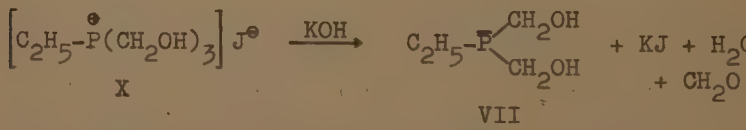
Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin (VII) kann bei 2 bis 3 Torr und 73° unzersetzt destilliert werden. Das farblose dicke Öl löst sich in Wasser. Dass es sich bei dem Destillat wirklich um unzersetztes VII handelt, zeigen der nach der Destillation unveränderte Brechungsindex und die Bildung des quartären Phosphoniumsalzes IX an: Mit Äthyljodid erhält man aus VII das hygroskopische quartäre Bis-(hydroxymethyl)-diäthyl-phosphoniumjodid (VIII), das sich über mehrere Stufen in ein kristallines - mit dem authentischen Vergleichspräparat identisches - Chlormethyl-phosphoniumfluoborat (IX) überführen lässt [14]:



VII VIII IX

Bequemer, allerdings auch weniger rein, lässt sich das Phosphin durch Alkaliabbau des Hydroxymethyl-phosphoniumsalzes gewinnen. Im Gegensatz zu dem Diäthyl-phosphoniumsalz V wird nämlich Tris-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphoniumjodid (X) schon bei Raumtemperatur so rasch von Lauge gespalten, dass es auf diese Weise mit Phenolphthalein als Indikator titriert werden kann. Ein Laugenüberschuss sollte vermieden werden, da sonst eine Zersetzungsreaktion zu befürchten ist, wie vom Tris-(hydroxymethyl)-phosphin bekannt [14]:

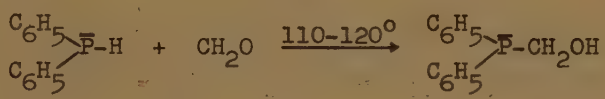
Das Salz X (aus THPC durch Alkalispaltung und anschliessende Alkylierung mit Äthyljodid [14]) wird mit methanolischer Kalilauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein versetzt. Der Alkohol wird bei Normaldruck abdestilliert und anschliessend das Phosphin VII im Ölpumpenvakuum.



Das Produkt war allerdings noch unrein, denn das zur Identifizierung daraus hergestellte Diäthyl-bis-(chlormethyl)-phosphoniumfluoborat (IX)(s.oben) musste erst durch Alkalititration von einem noch bei Raumtemperatur spaltbaren Salz befreit werden, dessen Herkunft nicht geklärt werden konnte. Nach dieser Reinigung war das Phosphoniumfluoborat IX identisch mit einem Vergleichspräparat [14].

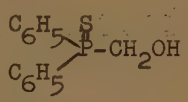
3) Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin (XII)

Aus Diphenylphosphin (XI) und Paraformaldehyd erhält man in praktisch 100-proz. Ausbeute das Methylolphosphin XII als farbloses Öl. In diesem Fall ist zur Darstellung aus den Komponenten eine Reaktionstemperatur von 110-120° erforderlich, bedingt durch die geringe Neigung des Diphenylphosphins, sein Elektronenpaar zur Bindung des Aldehyds zur Verfügung zu stellen.

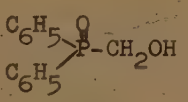


XI XII

Das Rohprodukt enthält kaum Verunreinigungen, denn die Umsetzung mit Schwefel liefert ein fast reines Sulfid (XIII) (85% d.Th.). Oxydation mit Peressigsäure ergibt das Oxyd XIV in über 90-proz. Ausbeute [63].



XIII

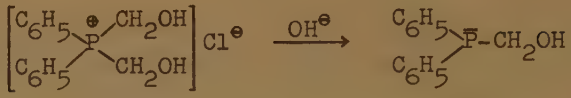


XIV

Auch der zweite Weg, die Darstellung und Isolierung des Hydroxymethyl-diphenylphosphins aus dem entsprechenden Salz, gestaltet sich einfacher als bei den rein aliphatischen Vertretern der Methylolphosphine, die unter 1) und 2) behandelt wurden, da sich das aromatische Methylolphosphin leicht aus der wässrigen Phase ausschütteln lässt. Das Ausgangsprodukt, Bis-(hydroxymethyl)-diphenyl-phosphoniumchlorid (XV) lässt sich sehr leicht durch Zusammenrühren von Diphenylphosphin und salzsaurer wässriger Formaldehydlösung gewinnen [14]. Es ist nicht hygroskopisch, im Gegensatz zu vielen anderen Methylolphosphoniumsalzen.

Bei der Titration seiner wässrigen Lösung mit Alkali scheidet sich das Hydroxymethyl-diphenylphosphin (XII) als Öl ab. Es wird in Chloroform aufgenommen und als

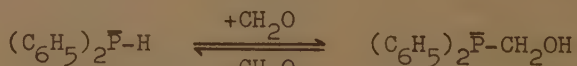
Phosphinsulfid (XIII) charakterisiert.



XV XII

Hydroxymethyl-diphenylphosphin lässt sich nicht unzersetzt destillieren. Im Hochvakuum ging bei einem stark schwankenden Siedepunkt von ca. 100° unter Gasentwicklung und Druckanstieg eine Flüssigkeit über, die bei der Umsetzung mit Schwefel kein einheitliches Produkt lieferte. Auch die Oxydation mit Sauerstoff liess erkennen, dass es sich um ein Gemisch handelte. Ausserdem lag der Brechungsindex des Destillates zwischen dem des rohen Methylolphosphins und dem des reinen Diphenylphosphins [47].

Die im Vergleich zum Hydroxymethyl-diäthyl- und Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin geringere thermische Stabilität des Hydroxymethyl-diphenyl-phosphins steht in direktem Zusammenhang mit der geringen Bildungstendenz. Man wird die Bildungsreaktion wohl als Gleichgewicht zu formulieren haben:

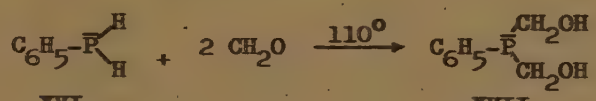


Das Gleichgewicht liegt bei tiefer Temperatur auf der Seite des Additionsproduktes, während es sich bei höherer Temperatur zu den Komponenten hin verschiebt. Dennoch bildet sich das Hydroxymethyl-diphenylphosphin aus den Komponenten rasch erst bei 110-120°. Möglicherweise steht erst bei dieser Temperatur die benötigte Aktivierungsenergie zur Verfügung.

Die Temperaturbeständigkeit der Methylolphosphine wird am Ende dieses Abschnitts unter 6) nochmals zusammenhängend diskutiert.

4) Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphin (XVII)

Auch dieses Methylolphosphin (XVII) ist am einfachsten aus Phenylphosphin (XVI) und Paraformaldehyd durch Erwärmen auf ca. 110° zugänglich:

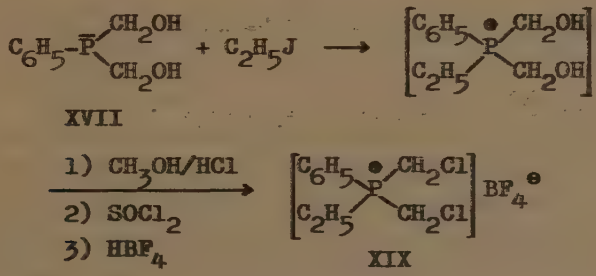


XVI XVII

Die Umsetzung verläuft glatt und quantitativ.

Die anschliessende Vakuumdestillation ergab ein dickes farbloses Öl, dessen optische Dichte sich nicht sehr von der des undestillierten Produktes unterschied. Ein Absinken des anfänglichen Klebevakuums während der Destillation auf etwa 0,2 Torr deutet jedoch auf eine geringe Zersetzung hin. Die Ausbeute betrug 72%. In der Kühlfalle fand sich nach einigem Stehen in geringer Menge Phenyl-phosphonigesäure, die aus Phenylphosphin durch Luftoxydation entstanden sein dürfte.

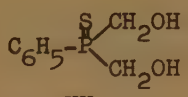
Zur Charakterisierung wurde das Methylolphosphin XVII mit Äthyljodid umgesetzt. Unter starker Selbsterwärmung, die man durch Kühlung mässigen muss, bildet sich das ölige Athojodid, das sich über drei Stufen in das bekannte gut kristallisierte Bis-(chlormethyl)-äthyl-phenyl-phosphoniumfluoborat (XIX) [14] umwandeln lässt:



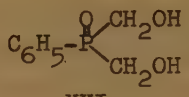
XVII XIX

Mit elementarem Schwefel erhält man aus XVII das Sulfid XX und mit Sauerstoff und etwas Thiophenol als

Katalysator (allerdings in schlechter Ausbeute) das Oxyd XXI;



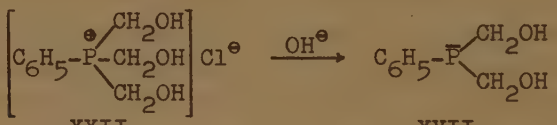
XX



XXI

beide Substanzen sind farblos und kristallin. Das Sulfid ist sehr viel kristallisationsfreudiger als das Oxyd. Durch Oxydation mit Jod oder Wasserstoffperoxyd konnte das Oxyd nicht erhalten werden. Möglicherweise greifen diese stärkeren Oxydationsmittel schon die Methylolgruppen an.

Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphin (XVII) lässt sich auch durch Alkalispaltung des Tris-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphoniumchlorids (XXII) [14] gewinnen:



XXII XVII

Es scheidet sich als schweres, nicht wasserlösliches Öl ab und kann mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Nach Trocknen der organischen Lösung und Entfernen des Chloroforms wurde das Phosphin im Vakuum destilliert und als Sulfid (XX) charakterisiert.

5) Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin (XXV)

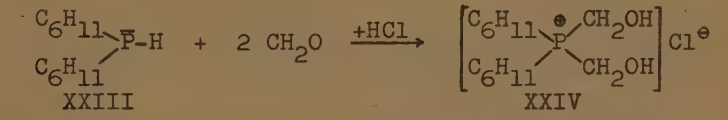
Nachdem Methylolphosphine mit aliphatischen und mit aromatischen Resten bekannt waren, erschien es angezeigt, den Einfluss cycloaliphatischer sperriger Substituenten am Phosphor auf die Bildung und Stabilität von Methylol-phosphoniumsalzen und -phosphinen zu untersuchen. Als Ausgangsmaterial bot sich das 1959 von K.Issleib dargestellte Dicyclohexylphosphin (XXIII) an [64].

Bekanntlich besitzen aliphatische Amine eine gegenüber

Ammoniak gesteigerte Basizität, während aromatische Amine wesentlich schwächer basisch und weniger nucleophil sind. Der Cyclohexylrest ist zwar aliphatisch, behindert jedoch durch seine grosse Raumbeanspruchung die Annäherung eines Bindungspartners. So ist Dicyclohexyl-äthyl-amin wohl noch in der Lage, ein Proton zu binden, nicht mehr jedoch einen Alkylrest. [65]

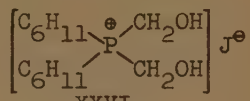
Ähnliche Unterschiede sollten sich auch bei den Phosphorverbindungen zeigen.

Wie alle bisher eingesetzten Phosphine setzt sich auch Dicyclohexylphosphin (XXIII) in salzsaurer Lösung mit Formaldehyd unter Selbsterwärmung glatt zum Bis-(hydroxymethyl)-dicyclohexyl-phosphoniumchlorid (XXIV) um, das in farblosen Prismen kristallisiert.



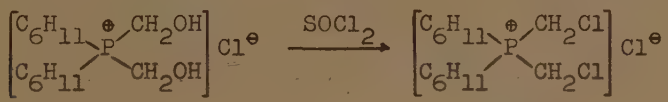
XXIII XXIV

Durch Anionenaustausch erhält man daraus das gut kristallisierte Phosphoniumjodid XXVI.



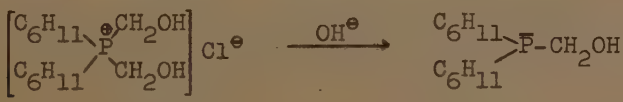
XXVI

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Salz XXIV mit Thionylchlorid in guter Ausbeute in das feinkristalline Bis-(chlormethyl)-phosphoniumsalz XXVII übergeführt:



XXIV XXVII

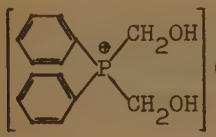
Das Hydroxymethyl-phosphoniumsalz XXIV lässt sich in wässriger Lösung mit n/10 Kalilauge titrieren:



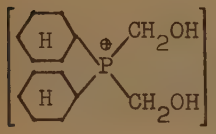
XXIV XXV

Bemerkenswerterweise erhält man jedoch nur dann einen scharfen Umschlag des Phenolphthaleins, wenn man entweder soviel Äthanol zusetzt, dass das ölig ausfallende Hydroxymethyl-phosphin XXV gelöst bleibt, oder wenn man mit Benzol überschichtet und das entstehende Phosphin sofort in die organische Phase schüttelt.

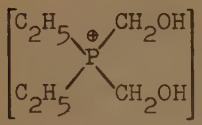
Aufschlussreich ist ein Vergleich der Reaktionsbereitschaft der verschieden substituierten Methylol-phosphoniumsalze mit Alkalilauge:



reagiert sehr leicht schon in der Kälte



reagiert bei Raumtemperatur



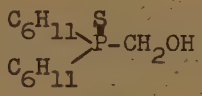
reagiert erst in der Wärme

Die Haftfestigkeit des Hydroxymethylrests nimmt also in dieser Reihe von oben nach unten zu; sie ist insbesondere beim Cyclohexylrest geringer als bei einem unverzweigten Alkylrest.

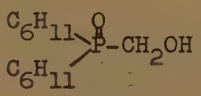
Umgekehrt bedarf es zur Umsetzung von Dicyclohexylphosphin mit Paraformaldehyd zum Hydroxymethylphosphin XXV einer höheren Temperatur (100 - 120°) als bei der analogen Reaktion des Diäthylphosphins (60°).

XXIII XXV

Das Phosphin XXV wurde als Sulfid (XXIX) und Oxyd (XXVIII) charakterisiert. Die Quaternierung mit Äthyljodid führte aus ungeklärten Gründen zu keinem einheitlichen Produkt.

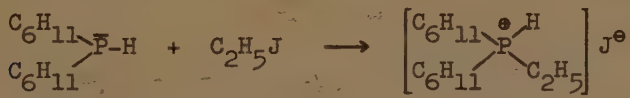


XXIX



XXVIII

Bei der Destillation im Hochvakuum zersetzt sich Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin zum grössten Teil unter Rückbildung von Dicyclohexylphosphin, ähnlich wie Hydroxymethyldiphenylphosphin. (Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck liefert die Zersetzung ein ganz anderes Resultat; s.Seite38) Das geht aus dem Brechungsindex des Destillats und aus dem Ergebnis der Alkylierung mit Äthyljodid hervor. Lediglich Äthyl-dicyclohexyl-phosphonium-hydrojodid (XXX) konnte isoliert werden. Die Identität dieser Verbindung wurde durch die Synthese eines Vergleichspräparates aus Dicyclohexylphosphin (XXIII) und Äthyljodid gesichert.



XXIII XXX

Hydroxymethyl-phosphine lassen sich also auf zwei Wegen darstellen:

1. Durch direkte Anlagerung von Formaldehyd an ein primäres oder sekundäres Phosphin.
2. Durch Abspaltung eines Hydroxymethylrests aus einem Phosphoniumsalz mit mehreren Methylolgruppen. - Diese Salze wurden ihrerseits durch Anlagerung von Formaldehyd an Phosphine, jedoch in Gegenwart von Mineralsäure, dargestellt [14].

Weg 1 führt stets zum Ziel, und die Reaktion erfolgt rasch und praktisch quantitativ. Weg 2 hat den Vorzug eines nicht luftempfindlichen Ausgangsmaterials (Phosphoniumsalz). Jedoch ist zur Abspaltung des Formaldehyds wässrige oder alkoholische Alkalilauge nötig, und die nachfolgende Isolierung des Hydroxymethyl-phosphins aus dem Reaktionsgemisch ist nicht immer einfach.

In der nachfolgenden Tabelle sind die dargestellten Hydroxymethyl-phosphine und ihre Derivate zusammengefasst.

Tabelle II:

Methylol-phosphin	Brechungs-index	Sdp. [°C] (Torr)	Oxyd Schmp. [°C]	Sulfid Schmp. [°C]	Phosphoniumsalz (Schmp. [°C])
1) $(C_2H_5)_2P-CH_2OH$ II	n_D^{22} 1,4938	70 (10)			$[(C_2H_5)_3P-CH_2OH]\,J^{\ominus}$ (192-195) [14]
2) $C_2H_5-P(CH_2OH)_2$ VII	n_D^{22} 1,5203	ca.73 (0,01)			$[(C_2H_5)_2P(CH_2Cl)_2]\,BF_4^{\ominus}$ (171-172) [14]
3) $(C_6H_5)_2P-CH_2OH$ XII	$n_D^{20,5}$ 1,6404	Zers.	135-136	71-72	$[(C_6H_5)_2(C_2H_5)P-CH_2Cl]\,BF_4^{\ominus}$ (129-130) [14]
4) $C_6H_5-P(CH_2OH)_2$ XVII	n_D^{20} 1,6062	93-96 (0,15-0,1)	102,5-104,5	85-86	$[(C_6H_5)P(CH_2Cl)_2(C_2H_5)]\,BF_4^{\ominus}$ (106,5-107,5) [14]
5) $(C_6H_{11})_2P-CH_2OH$ XXV	$n_D^{23,5}$ 1,5349	Zers.	156-157	111-113	

Alle Infrarot-Spektren der aufgeführten Derivate (ausgenommen Chlormethyl-phosphoniumsalze) zeigen die Hydroxylbande im Bereich 3200 - 3300 cm^{-1} (vgl. Tabelle VI, Seite 102).

6) Umlagerung von Hydroxymethyl-phosphinen

Nicht alle vorangehend beschriebenen Hydroxymethyl-phosphine lassen sich unzersetzt destillieren. Die Zersetzungsreaktion besteht teilweise in einer einfachen Rückspaltung in sekundäres Phosphin und Formaldehyd.

Daneben tritt in mehr oder weniger starkem Masse eine überraschende U m l a g e r u n g in Methyl-phosphinoxyde ein.

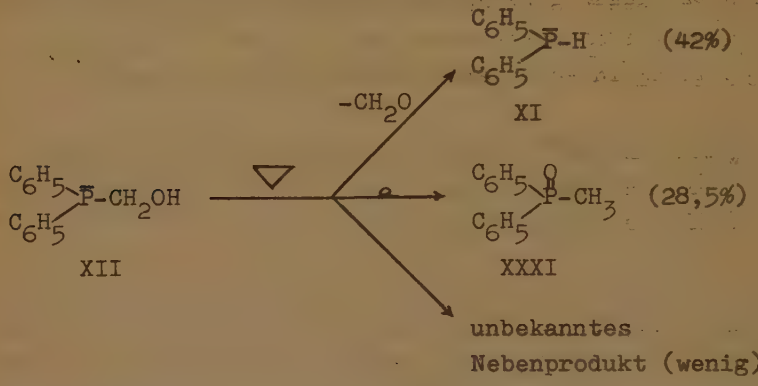
Diese Beobachtung wurde zuerst am Beispiel des Hydroxymethyl-diphenyl-phosphins gemacht. Erwärmt man das Phosphin (XII) im Wasserstrahlvakuum eine Stunde auf 130-140°, bis knapp unterhalb des Siedepunkts von Diphenylphosphin, so wird in Umkehrung der Bildungsreaktion der gesamte Formaldehyd abgespalten. Die Zersetzung beginnt schon bei ca. 100°. Die anschliessende Destillation ergibt Diphenylphosphin in einer Ausbeute von 95%.

$$\underset{\text{XII}}{(C_6H_5)_2\overline{P}\text{-}CH_2OH} \xrightarrow[(11\ \text{Torr})]{\nabla} \underset{\text{XI}}{(C_6H_5)_2\overline{P}\text{-}H} + CH_2O$$

Bei der thermischen Zersetzung des Phosphins in Stickstoffatmosphäre von Normaldruck tritt erst ab etwa 170° merkliche Formaldehydentwicklung ein. Das Phosphin wurde etwa zwei Stunden knapp unterhalb dieser Temperatur gehalten und dann im Laufe einiger Stunden bis auf 250° erhitzt. Im Kühler setzte sich Paraformaldehyd ab, der durch Ausfächeln im Vakuum vertrieben wurde.

Die anschliessende fraktionierte Vakuum-Destillation lieferte Diphenylphosphin (XI) und
Methyl-diphenyl-phosphinoxyd (XXXI).
Aus dem Destillationsrückstand wurde ein weiteres Produkt isoliert, dessen Struktur noch nicht gesichert werden konnte. Es verhält sich indifferent gegen Oxydationsmittel, und sein IR-Spektrum zeigt ebenfalls eine P-O-Doppelbande

bei 1175 und 1185 cm $^{-1}$. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab einen Wert von 469. Möglicherweise handelt es sich um ein Tetraphenyl-diphosphin-dioxyd mit einer Kohlenstoff-Brücke zwischen den P-Atomen.

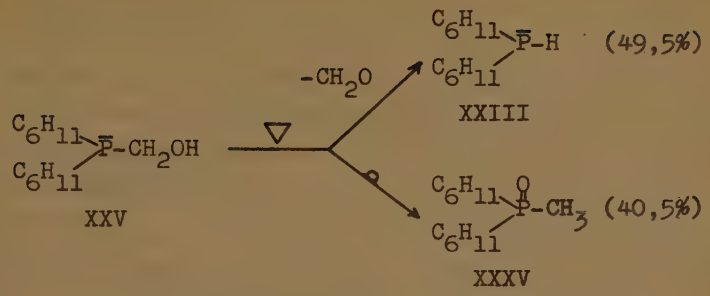


Das Diphenylphosphin wurde durch Siedepunkt, Brechungsindex und Oxydation zu Diphenylphosphinsäure charakterisiert.

Die zweite Fraktion, Methyl-diphenyl-phosphinoxyd (XXXI) erstarrt in der Vorlage zu farblosen Kristallen. Ein Vergleichspräparat wurde nach Michaelis und v.Soden durch Alkaliabbau von Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid erhalten [66]. Der Schmelzpunkt eines Gemisches beider Substanzen zeigte keine Depression; die IR-Spektren stimmten überein.

Die gefundene Umlagerung von Hydroxymethyl-phosphin in Methyl-phosphinoxyd durch Erhitzen bei höherem Druck scheint verallgemeinerungsfähig zu sein.

Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin (XXV) wird im Gegensatz zum aromatischen Analogen bereits im Wasserstrahlvakuum (12 Torr) bei 140° zu 26% in Methyl-dicyclohexyl-phosphinoxyd umgelagert. Je höher der Stickstoffdruck gewählt wird, desto mehr ist die Umlagerung begünstigt. Daneben tritt stets teilweise Rückspaltung in Dicyclohexyl-phosphin und Formaldehyd ein. - Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gelingt auch hier durch fraktionierte Destillation.



Dicyclohexylphosphin (XXIII) wurde durch seinen Brechungsindex und über die Phosphinsäure bzw. das Äthojodid XXX identifiziert. Das danach bei 160-170°/1-2Torr (Literatur: 172-173°/3Torr [67]) übergehende Methyl-dicyclohexyl-phosphinoxyd (XXXV) erstarrte in der Vorlage zu langen, sehr hygroskopischen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 72-75° (Literatur: 72-75°). Die Identität wurde durch Analyse und IR-Spektren-Vergleich[67] sichergestellt.

Besonders interessierte nun das thermische Verhalten des Hydroxymethyl-diäthyl-phosphins (II). Da es sich im Wasserstrahlvakuum unzersetzt destillieren liess, musste es den Formaldehyd bedeutend fester gebunden enthalten als das aromatische und das cycloaliphatische Analoge. Sollte es sich thermisch überhaupt verändern lassen, so war zu vermuten, dass die Umlagerung der Formaldehyd-Abspaltung den Rang ablaufen würde, was sich auch bestätigte. (Tabelle IIIc)

Das frisch destillierte Methylolphosphin II wurde 1 1/2 Stunden bei Normaldruck erhitzt. Die Badtemperatur wurde allmählich bis 270° gesteigert. Weder Gasentwicklung noch die Abscheidung von polymerem Formaldehyd im Kühler waren zu beobachten.

Bei der anschliessenden Vakuumdestillation (10 Torr) über eine kurze Vigreux-Kolonne ging nach einigen Tropfen

Vorlauf ein konstant siedendes farbloses Öl über, das in der Vorlage sofort zu äusserst hygroskopischen eisblumenartigen Kristallen erstarrte. Es handelte sich um Methyl-diäthyl-phosphinoxyd (XXXVI) (Ausbeute: 57% d.Th.). Sein IR-Spektrum war identisch mit dem eines Vergleichspräparats, das nach Meisenheimer [68] aus Methyl-diäthyl-phenyl-phosphoniumjodid durch Ingold-Abbau dargestellt wurde.

Darauf folgte als zweite Fraktion über einen grösseren Temperaturbereich ein dickflüssiges farbloses Öl. Es setzte sich unter Selbsterwärmung mit Schwefel und Äthyljodid um, enthielt also noch dreibindigen Phosphor. Definierte Reaktionsprodukte konnten jedoch nicht erhalten werden. Während der letzten Phase der Destillation war im Kühler bei einer Badtemperatur von 200 - 250° auch eine geringe Formaldehyd-Abscheidung zu bemerken.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Produkte der thermischen Zersetzung von Hydroxymethyl-phosphinen bei Normaldruck.

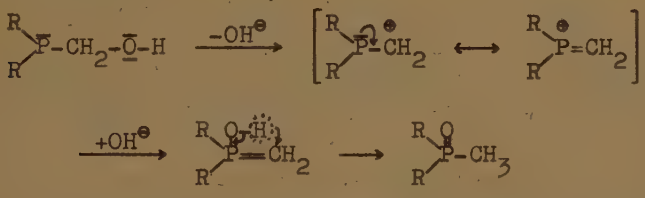
Tabelle III:

Methylolphosphin	Formaldehyd-Abspaltung	Umlagerung	ungeklärte Nebenreaktionen
a) $(C_6H_5)_2\bar{P}\text{-}CH_2OH$ XII	42 %	28,5 %	wenig
b) $(C_6H_{11})_2\bar{P}\text{-}CH_2OH$ XXV	49,5 %	40,5 %	
c) $(C_2H_5)_2\bar{P}\text{-}CH_2OH$ II		57 %	ca. 25 Gew.-%

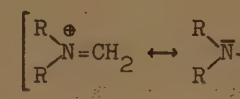
(Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die bei der Destillation anfallenden Rohprodukte. Es sind absolute, nicht auf die Gesamtausbeute umgerechnete Werte.)

Über den Mechanismus der gefundenen Umlagerung kann noch nichts Sicheres ausgesagt werden. Treibende Kraft ist wahrscheinlich die Ausbildung der energiearmen P=O-Bindung, ähnlich wie in der bekannten Michaelis-Arbusov-Umlagerung [69] von Phosphorigsäure-estern oder dem Ingold-Abbau [61] von Phosphoniumsalzen.

Denkbar, wenn auch vorerst unbewiesen, ist folgender Reaktionsablauf:

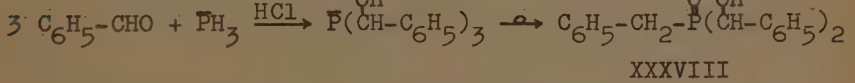


Durch Abspaltung eines Hydroxylions entsteht ein mesomeres Carbenium - Phosphiniumion.
Die entsprechenden Carbenium-Immoniumsalze sind wohl bekannt [70][71]. Wiederanlagerung des Hydroxylrestes, diesmal am Phosphor, und Wanderung des Protons unter Verschiebung des Elektronengerüsts würde die Reaktion vervollständigen.



In jüngster Zeit sind einige ähnliche Umlagerungsreaktionen bekannt geworden.

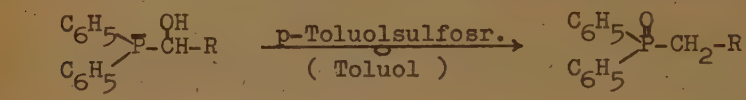
S.A.Buckler [39] veröffentlichte 1960 das Ergebnis der Umsetzung von Benzaldehyd mit Phosphorwasserstoff (s.Seite 18). In saurer Lösung erhielt er Bis-(hydroxybenzyl)-benzylphosphinoxyd (XXXVIII).



XXXVIII

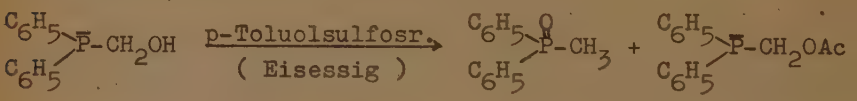
Offenbar wird hier eine Hydroxybenzylgruppe unter Wanderung des Sauerstoffs vom Kohlenstoff zum Phosphor in eine Benzylgruppe übergeführt. Die Reaktion lässt sich wie oben formulieren [59].

Gegen Ende der eigenen Untersuchungen erschien eine Arbeit von S.Trippett [59] über die Umlagerung von 1-Hydroxy-alkyl-phosphinen zu Alkyl-phosphinoxyden beim Rückflusskochen in Toluol mit p-Toluolsulfosäure als Katalysator:



Als Übergangszustand formuliert er ebenfalls Carbenium-Phosphinium-Ionen.

Trippett konnte jedoch nur höhere Alkylol-1-phosphine katalytisch umlagern; beim Kochen von Hydroxy m e t h y l - diphenyl-phosphin mit p-Toluolsulfosäure in Toluol fand er das erwartete Umlagerungsprodukt, Methyl-diphenyl-phosphinoxyd nicht; vielmehr wurde Formaldehyd abgespalten. Erst in siedendem Eisessig als Lösungsmittel erfolgte mit p-Toluolsulfosäure als Katalysator Umlagerung, bevorzugt jedoch Acetylierung des Methylol-phosphins:



Glatter vollzieht sich die Umlagerung der Hydroxymethyl-verbindung nach den eigenen Befunden in Abwesenheit von Säure rein thermisch, das heisst durch Erhitzen von Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin auf 200 - 250°.

Die Versuche von Trippett zeigen, dass Säurezusatz die Zersetzung im wesentlichen im Sinne einer Rückspaltung in Formaldehyd und sekundäres Phosphin lenkt.

Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin und Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin könnten eventuell von der Darstellung her mit Spuren Ameisensäure aus dem Paraformaldehyd verunreinigt sein, die jedoch kaum eine mit p-Toluolsulfosäure vergleichbare katalytische Wirksamkeit haben dürften. Dagegen sollte das frisch destillierte Hydroxymethyl-diäthyl-phosphin keine H-Ionen enthalten, so dass bei dessen Umlagerung eine Säurekatalyse ausscheidet.

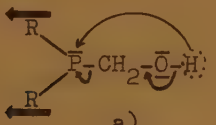
Da die beobachtete Reaktion ohne Ionenkatalyse erfolgt,

kann ein homolytischer Mechanismus nicht ausgeschlossen werden.

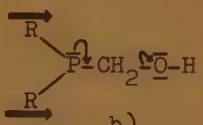
Sollte jedoch die Umlagerung tatsächlich wie formuliert mit der Eliminierung eines Hydroxylions beginnen, so könnte man das verschiedene thermische Verhalten der Hydroxymethyl-phosphine zwanglos deuten:

a) Elektronensaugende Substituenten müssen eine Umlagerung benachteiligen, eine Formaldehydabspaltung begünstigen.

b) Elektronenspendende Substituenten sollten dagegen die Umlagerung fördern, eine Formaldehydabspaltung erschweren.



a)



b)

Das steht im Einklang mit den experimentellen Befunden.

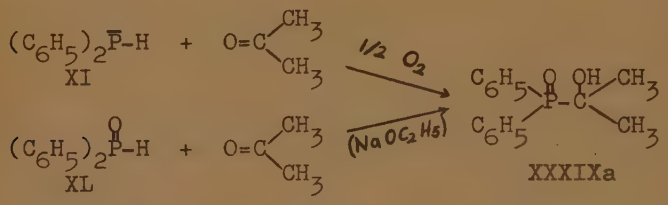
II. Darstellung von 1-Hydroxyalkyl-phosphinoxyden

1) Umsetzungen mit Diphenylphosphin

In den vorstehend beschriebenen Versuchen musste wiederholt Diphenylphosphin identifiziert werden. Es wurde zu diesem Zweck wie üblich in Diphenylphosphinsäure übergeführt. Überraschenderweise gelang die Oxydation mit acetonischer Permanganatlösung nicht; vielmehr lieferte das Phosphin mit diesem Reagens eine neutrale Verbindung, die sich beim Schmelzen zersetzte.

Da wässrige Kaliumpermanganatlösung Diphenylphosphin glatt zu Diphenylphosphinsäure oxydierte, lag die Vermutung nahe, dass das Aceton an der unerwarteten Reaktion beteiligt war. Tatsächlich erwies sich die neutrale Verbindung

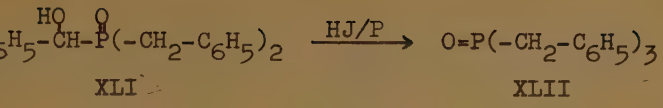
aufgrund des IR-Spektrums als identisch mit dem bekannten 1-Hydroxyisopropyl-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXa). L.Horner [72] gewann die Substanz aus Diphenyl-phosphinoxyd (XL) und Aceton unter basischer Katalyse. Der von ihm angegebene Schmelzpunkt liegt allerdings mit 152° um 10° über dem gefundenen. Die Nacharbeitung der Hornerschen Vorschrift ergab die schon früher erhaltene Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von 142-144°. Die Elementaranalyse lieferte die berechneten Werte.



Die gefundene Reaktion wurde nunmehr an einer Reihe von Ketonen und Phosphinen geprüft. Sie eröffnet einen einfachen Weg zu 1-Hydroxyalkyl-phosphinoxyden. Als bequemstes und bestes Oxydationsmittel erwies sich elementarer Sauerstoff.

Die Versuchsanordnung ist sehr einfach. Man löst das Phosphin unter Stickstoff in überschüssigem Keton oder beide Komponenten in Äther und leitet anschliessend in einer Waschflasche mehrere Stunden durch eine Fritte Sauerstoff ein. Dabei erwärmt sich die Lösung mässig. Wenn das gewünschte Produkt nicht nach einiger Zeit spontan auskristallisiert, wird es mit Petroläther gefällt.

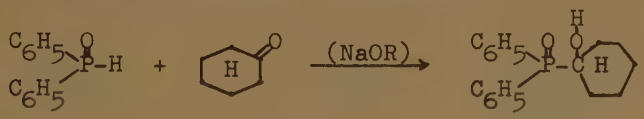
Die 1-Hydroxyalkyl-phosphinoxyde sind durchweg gut kristallisierte farblose Substanzen, die zum Teil unter Zersetzung schmelzen, wobei die Carbonylverbindung wieder abgespalten wird [54]. Ihre Struktur haben R.C.Miller et al. [54] bewiesen. Sie reduzierten die Hydroxylgruppe von 1-Hydroxybenzyl-dibenzyl-phosphinoxyd (XLI) mit rotem Phosphor und Jodwasserstoff und erhielten Tribenzyl-phosphinoxyd (XLII).



XLI XLII

Ausser Aceton wurden folgende Ketone mit Diphenylphosphin und Sauerstoff umgesetzt: Methyl-äthyl-keton, Methyl-isopropyl-keton, Cyclopentanon und Cyclohexanon. Eine Zusammenstellung zeigt Tabelle IV a) - e).

1-Hydroxy-cyclohexyl-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXe) wurde zu Vergleichszwecken auch aus Diphenyl-phosphinoxyd (XL) und Cyclohexanon dargestellt:



XL XXXIXe

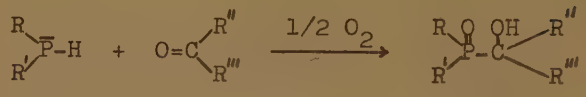
Benzophenon reagierte nicht mit Diphenylphosphin und Sauerstoff. Aus dem Reaktionsgemisch liess sich nur unverändertes Keton und Diphenylphosphinsäure isolieren. (Bei den Umsetzungen a) - e) konnte keine Diphenylphosphinsäure nachgewiesen werden.) Das aromatische Keton ist offensichtlich zu reaktionsträge. Mit reaktionsfähigeren Phosphinen als Diphenylphosphin setzt sich jedoch auch Benzophenon um.

2) Umsetzungen mit anderen Phosphinen

Wie aus der Tabelle IV hervorgeht, verläuft die Darstellung von Alkylol-1-phosphinoxyden am besten, wenn man von Diphenylphosphin ausgeht. Das liegt sicher zum Teil an der Kristallisationsfreudigkeit der entstehenden Produkte, doch spielen auch die Oxydationsempfindlichkeit des Phosphins und andere Faktoren eine Rolle.

Beim Diäthylphosphin sind die Ausbeuten auffallend gering, vermutlich deshalb, weil die Oxydation bei diesem

Tabelle IV: 1-Hydroxyalkyl-phosphinoxyde



XXXIX

	R	R'	R''	R'''	Ausbeute [% d.Th.]	Schmp. [°C]
a)	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	61	142-144 (Zers.)
b)	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	C_2H_5	76	132-133 (Zers.)
c)	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	i-C_3H_7	83	131-131,5 (Zers.)
d)	C_6H_5	C_6H_5	cyclo-C_5H_8		73	143-144
e)	C_6H_5	C_6H_5	cyclo-C_6H_{10}		65	160-161
f)	C_2H_5	C_2H_5	cyclo-C_5H_8			132-133
g)	C_2H_5	C_2H_5	cyclo-C_6H_{10}		8,5	142,5-143,5
h)	C_2H_5	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_5		125-126
i)+	C_6H_5	H	CH_3	CH_3	26	121,5-122,5 (Zers.)

+ In diesem Fall reagieren 2 Mol Keton pro Mol Phosphin

sehr reaktionsfähigen Phosphin nicht auf der Stufe des Phosphinoxyds Halt macht, sondern im wesentlichen darüber hinaus zu Diäthylphosphinsäure führt.

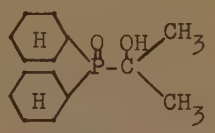
Wie andere niedere aliphatische Phosphine [73] ist Diäthylphosphin äusserst luftempfindlich; mit stärkeren Oxydationsmitteln reagiert es unter Feuererscheinung.

Immerhin liessen sich die gut kristallisierenden Reaktionsprodukte von Diäthylphosphin und Cyclohexanon, Cyclopentanon und Benzophenon von der mitentstandenen Diäthylphosphinsäure gut abtrennen.

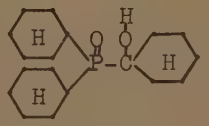
Auffallend ist, dass sich dieses Phosphin als einziges auch mit Benzophenon umsetzt, zweifellos eine andere Folge seiner hohen Reaktionsfähigkeit.

Dicyclohexylphosphin versagte in der Reaktion, vermutlich aus sterischen Gründen. Weder mit dem räumlich günstigen Aceton, noch mit Cyclohexanon trat eine Umsetzung ein. In beiden Fällen wurde lediglich Dicyclohexyl-phosphinsäure erhalten.

Das STUART-BRIEGLEB-Modell zeigt deutlich, dass schon beim (1-Hydroxy-isopropyl)-dicyclohexyl-phosphinoxyd (XXXIXk) im Molekül Spannungen auftreten müssten. Noch grösser wären diese im (1-Hydroxy-cyclohexyl)-dicyclohexyl-phosphinoxyd (XXXIXl)

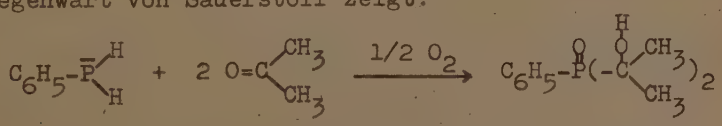


XXXIXk



XXXIXl

Auch primäre Phosphine sind der gefundenen Reaktion zugänglich, wie die Umsetzung von Phenylphosphin mit 2 Mol Aceton in Gegenwart von Sauerstoff zeigt:



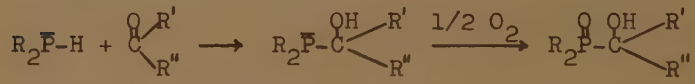
XXXIXi

Die Ausbeute ist allerdings schlecht, was bei Betrachtung des Kalottenmodells verständlich wird. Die freie Drehbarkeit der drei Substituenten ist zwar nicht vollständig aufgehoben, aber behindert. Das noch stärker räumlich gehinderte Methyl-äthyl-keton setzt sich mit Phenylphosphin und Sauerstoff nicht mehr um.

3) Zur Frage des Reaktionsmechanismus

Es ist anzunehmen, dass die Reaktion zwischen den drei Komponenten Phosphin, Keton und Sauerstoff in zwei Stufen vollzogen wird. Für diesen Fall sind zwei Möglichkeiten zu diskutieren:

a) Das Phosphin addiert sich zunächst an das Keton, und anschliessend wird das 1-Hydroxyalkyl-phosphin zum Phosphinoxyd oxydiert:

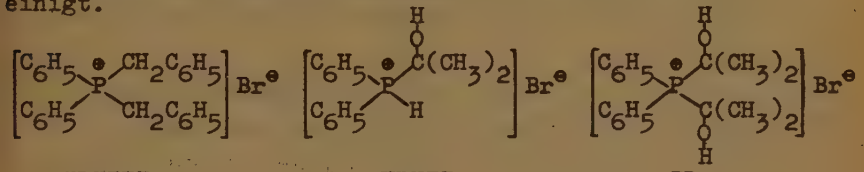


In dieser Weise formuliert L.Horner [74] die Umsetzung von Diphenylphosphosphin mit p-Chlor-benzaldehyd. Die Carbonylverbindung addiert das Phosphin in exothermer Reaktion; aus der ätherischen Lösung scheidet sich ein farbloses Pulver ab, das sich in trockenem Zustand unter Wärmeentwicklung an der Luft spontan oxydiert.

p-Chlor-benzaldehyd ist aber um vieles reaktionsfähiger als ein Keton. In den eigenen Versuchen wurde beim Mischen von Phosphin und Keton nie eine Wärmetönung beobachtet, ebensowenig das Ausfallen eines festen Stoffes beim Arbeiten in Äther.

. Reagiert das sekundäre Phosphin mit dem Keton zum 1-Hydroxyalkyl-phosphin, so sollte sich dieses zum Phosphoniumsalz quaternieren lassen. - Diphenylphosphin und Aceton wurden gemischt und einige Tage stehen gelassen.

Nach Zugabe von Benzylbromid wurde das Gemisch nochmals mehrere Tage beiseite gestellt. Die anschliessende Aufarbeitung ergab zu etwa gleichen Teilen Diphenyl-dibenzyl-phosphoniumbromid (XLVIII) sowie ein anderes Salz, das nicht in analysenreine Form gebracht werden konnte und unter Zersetzung schmilzt. Möglicherweise hatte sich der bei der Bildung von XLVIII freiwerdende Bromwasserstoff mit Aceton und Diphenylphosphin zu XLVII bzw. IL vereinigt.

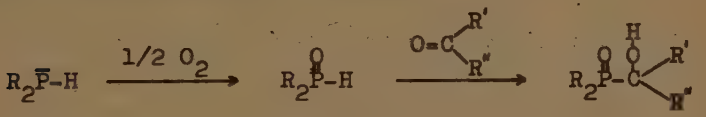


XLVIII XLVII IL

Die Bildung von XLVIII zeigt, dass zumindest ein Teil des Diphenylphosphins kein Aceton addiert hatte, vorausgesetzt, dass nicht eine nachträgliche Verdrängung durch das Benzylbromid erfolgt ist.

Es ist deshalb wenig wahrscheinlich, dass die gefundene Reaktion über ein Additionsprodukt aus Keton und Phosphin verläuft.

b) Das Phosphin wird durch den Sauerstoff zunächst zum (primären bzw. sekundären) Phosphinoxyd oxydiert. Dieses wird augenblicklich vom Keton addiert und so einer Weiteroxydation entzogen.



1958 erschien eine Notiz von Rauhut und Hechenbleikner [50] über die Luftoxydation von sekundären Phosphinen zu sekundären Phosphinoxyden. Bis dahin hatte man geglaubt, die Zwischenstufe der sekundären Phosphinoxyde liesse sich bei der Oxydation, die zu Phosphinsäuren führt, nicht fassen [75]. Schon die Ergebnisse von R.H.Williams und L.A.Hamilton [52] hatten freilich gezeigt, dass diese Verbindungsklasse beständiger ist, als früher angenommen wurde. Rauhut und Hechenbleikner konnten unter Einhaltung bestimmter Kautelen aus Di-(n-butyl)-, Di-(n-octyl)- und Di-(2-cyanäthyl)-phosphin durch Einleiten von Luft bei 70° in die Isopropanol-Lösung die sekundären

Phosphinoxyde darstellen.

Auch der zweite Reaktionsschritt, die Addition des sekundären Phosphinoxyds an das Keton, ist aus der Literatur bekannt (s.Seite 21). Die Autoren benützen einen basischen Katalysator. Ein eigener Versuch erwies jedoch, dass Aceton und Diphenyl-phosphinoxyd [53] auch ohne Katalysator glatt reagieren.

Damit dürfte der Mechanismus b) wenn nicht gesichert, so doch wahrscheinlich gemacht sein. Die aufgefundene Methode erlaubt das Abfangen auch sehr empfindlicher Phosphinoxyde, so des primären Phenyl-phosphinoxyds und des Diäthyl-phosphinoxyds, sowie des Diphenyl-phosphinoxyds, die in Substanz nach den Verfahren von Rauhut und Hechenbleikner bisher nicht dargestellt werden konnten.

III. Zur Konstitution und Reaktivität von Hydroxymethyl-phosphoniumsalzen

Über die Struktur der Salze, die sich aus Phosphin, Formaldehyd und Säure bilden, besteht kein Zweifel.- Schon A.Hoffman [37] fand, dass THPC mit Phosphor-pentachlorid reagiert, und dass dabei eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt wird. H.Hoffmann [12] und etwa zur gleichen Zeit H.Hellmann und O.Schumacher [14] konnten diesen Befund allgemein für Methylol-phosphoniumsalze bestätigen und zeigen, dass mit Acetanhydrid auch eine Acetylierung erfolgt. Die Salze besitzen also primäre alkoholische OH-Gruppen.- Die IR-Spektren zeigen eine OH-Bande bei 3000 cm^{-1}.
(vgl. Zusammenstellung der Spektren in Tabelle VI)

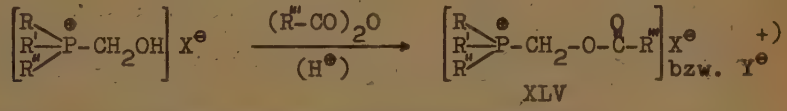
Weiterhin lässt sich ein ZEREWITINOW-aktives Wasserstoffatom pro Methylolgruppe nachweisen.

$$\left[R_3\overset{\oplus}{P}-CH_2-\underline{O}-H\right] X^{\ominus}$$

Viele Methylol-phosphoniumsalze kristallisieren schlecht und sind hygroskopisch. Oft gelingt es in diesen Fällen, durch Acetylierung oder Benzoylierung der Methylolgruppen oder durch Umwandlung in Chlormethylgruppen mit Thionylchlorid zu gut kristallisierenden Salzen zu gelangen.

Selbstverständlich sind Acylierungen nur in saurem Medium, also mit Säureanhydriden, nicht aber nach Schotten-Baumann oder Einhorn möglich, da sonst Spaltung der Methylol-phosphoniumsalze eintritt.

In Tabelle V sind die dargestellten Estersalze aufgeführt.



XLV

Tabelle V: (Acyloxy-methyl)-phosphoniumsalze

	R	R'	R''	R'''	$X^{\ominus}$	Katalysator	$Y^{\ominus}$	Ausbeute %dTh.	Schmp. °C
a)	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	Cl	H_2SO_4	BF_4	74	174
b)	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	BF_4	H_2SO_4	BF_4	97	174
c)	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	BF_4	HBF_4	BF_4	91	166-167
d)	C_6H_5	CH_2OH	CH_2OH	C_6H_5	BF_4	H_2SO_4	BF_4		113-115,5
e)	C_6H_5	C_6H_5	CH_2OH	CH_3	Cl	H_2SO_4	BF_4		103,5-105,5
f)	C_6H_{11}	C_6H_{11}	CH_2OH	CH_3	Cl	H_2SO_4	BF_4	70	123-124

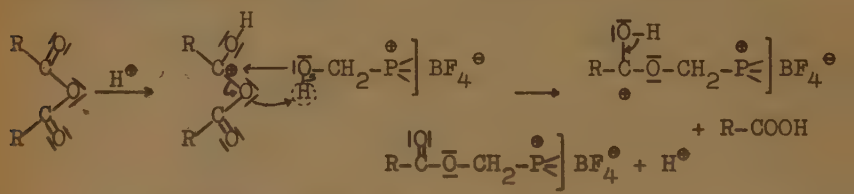
+) Anionenaustausch nach Acylierung

Bemerkenswert ist, dass sich die Fluoborate der Hydroxymethyl-phosphoniumsalze (z.B. Tris-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphoniumfluoborat) zwar acetylieren, aber vielfach nur schlecht oder garnicht chlorieren lassen [14].

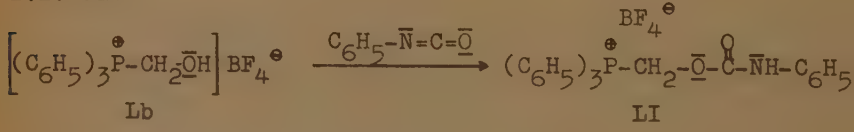
Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Fluoborate gegenüber Chlorierung und Acylierung hat man vielleicht in verschiedenartigen Reaktionsmechanismen zu suchen.

Die Ablösung von Hydroxyl ist durch die benachbarte positive Ladung am Phosphor erschwert. Es ist aber denkbar, dass mit einem Halogen-Anion die Elektronenlücke am Phosphor - der bekanntlich zur Ausbildung einer fünften Valenz befähigt ist - geschlossen und damit das positive Zentrum beseitigt wird. Im Falle des Fluoborat-Anions, welches völlig abgesättigt und nicht polarisierbar ist, scheidet diese Möglichkeit aus.

Bei der Acylierung mit Acet- oder Benzoesäure-anhydrid sind solche Schwierigkeiten nicht zu erwarten, falls sie nach dem allgemein für primäre und sekundäre Alkohole gültigen Schema verläuft. Der Mechanismus liesse sich folgendermassen formulieren:



Auch gegenüber Phenylisocyanat verhält sich die Hydroxylgruppe normal. Es entstehen die Phenyl-urethane, z.B. LI:



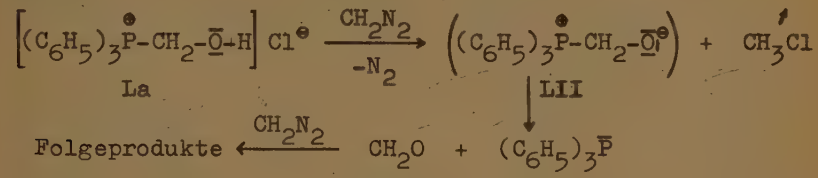
Lb LI

Die Gesetzmässigkeiten bei der Alkalispaltung von Methylol-phosphoniumsalzen sind von H.Hellmann und O.Schumacher [14] eingehend untersucht worden. (s. auch Seite 23)

Im Zusammenhang mit der Erörterung des Spaltungsmechanismus ist die Frage nach der Stabilität des vermuteten Zwischenproduktes von Bedeutung. Dass dieses Betain (LII) bei Raumtemperatur völlig instabil ist, zeigt die Reaktion der Hydroxymethyl-phosphoniumsalze mit Diazomethan.

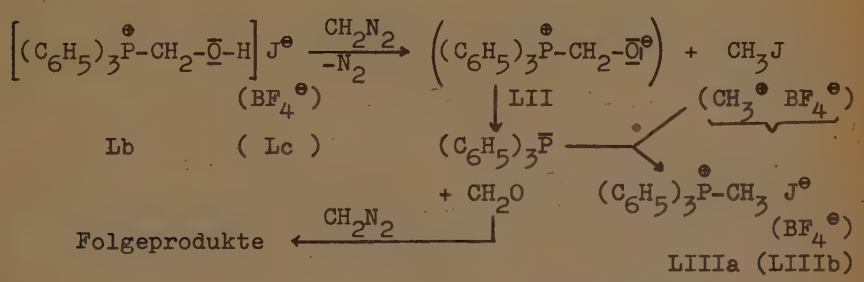
Es war zu erwarten, dass sich Methylol-phosphoniumsalze - im Gegensatz zu den normalen Alkoholen - vermöge

der stark erhöhten Acidität ihrer Hydroxylgruppen auch ohne Katalysator mit Diazomethan umsetzen würden. Das war beim Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (La) tatsächlich der Fall. Die Aufarbeitung lieferte jedoch nicht den erwarteten Methyläther, sondern Triphenylphosphin [14]. Halogen konnte im Reaktionsgemisch nur noch in Spuren nachgewiesen werden. Offenbar war die Reaktion wie folgt verlaufen:



Das Diazomethan wirkt demnach lediglich als protonabspaltende Base. Das Betain LII zerfällt, bevor es methyliert werden kann, und statt dessen wird lediglich Halogenid-Ion alkyliert.

Setzt man statt des Chlorids La das Phosphoniumjodid Lb ein, so reagiert das entstehende Methyljodid mit dem Triphenylphosphin weiter zu Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid (LIIIa):



Nach diesen Befunden wurde versucht, die Verätherung der Hydroxymethylgruppe durch Verhinderung der Methylhalogenidbildung zu erzwingen. Doch auch bei der Reaktion von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumfluoborat (Lc) mit Diazomethan erfolgt keine Methylierung am Sauerstoff, sondern am Phosphor. Obwohl dem intermediär auftretenden Methylkation hier

keine Halogenanionen als Konkurrenten des Betains LII zur Absättigung seiner Elektronenlücke zur Verfügung stehen, bildet sich nicht der Äther. Damit dürfte im Falle des unter suchten Salzes die extreme Kurzlebigkeit des Betains, zumindest bei Raumtemperatur, überzeugend dargetan sein.

Zum Vergleich wurde LIIIb aus Triphenylphosphin, Borfluorwasserstoffsäure und Diazomethan, sowie durch Anionenaustausch aus Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid dargestellt.

$$(C_6H_5)_3\bar{P} + HBF_4 + CH_2N_2 \xrightarrow{-N_2} \underset{\text{LIIIb}}{\left[(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}\text{-}CH_3\right] BF_4^{\ominus}}$$

Während der alkalische Abbau von Hydroxymethyl-phosphoniumsalzen nicht "normal" verläuft (vgl. Seite 23), scheint die thermische Zersetzung den allgemeinen Regeln [68] zu gehorchen: Unter Abspaltung eines Halogenalkans bzw. wie hier eines ungesättigten Teilchens und Halogenwasserstoffs entsteht ein tertiäres Phosphin.

$$\underset{\text{La}}{\left[(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}\text{-}CH_2OH\right] Cl^{\ominus}} \xrightarrow{\nabla} (C_6H_5)_3\bar{P} + CH_2{=}O + HCl$$

Die Reaktion wurde zwar nur am obigen Beispiel untersucht, dürfte aber Allgemeingültigkeit besitzen. Die bevorzugte Eliminierung von Formaldehyd stimmt mit der Erwartung überein.

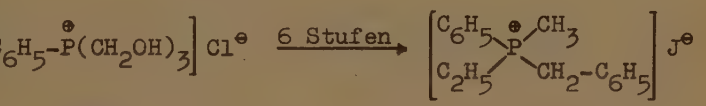
Der Mechanismus lässt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem der alkalischen Spaltung vermuten. Dort wird das β-Proton durch den Angriff einer Base abgelöst, dagegen hier allein durch Energiezufuhr, wenn die OH-Schwingung schliesslich zu gross wird. Hier wie dort zerfällt das entstandene Betain LII sofort in Phosphin und Formaldehyd.

$$\underset{\text{LII}}{(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}\text{-}CH_2\text{-}\bar{O}^{\ominus}}$$

IV. Synthesen mit Hilfe von Hydroxymethyl-phosphinen bzw. -phosphoniumsalzen

Die gute Alkylierbarkeit von Hydroxymethyl-phosphinen und die einfache Spaltung der Methylol-phosphoniumsalze ermöglicht eine bequeme Synthese gemischt substituierter tertiärer Phosphine und quartärer Phosphoniumsalze, worauf schon H.Hellmann und O.Schumacher [14] hingewiesen haben.

Sie erhielten aus Tris-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphoniumchlorid (XXII) durch abwechselnde alkalische Spaltung und Alkylierung das schon von Meisenheimer [68] auf einem komplizierten Weg dargestellte Methyl-äthyl-benzyl-phenyl-phosphoniumjodid (LIV):

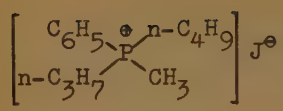


XXII LIV

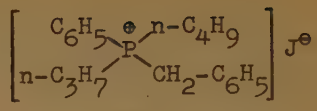
Es gibt heute mehrere Methoden zum Aufbau von asymmetrisch substituierten Phosphinen oder ebensolchen Phosphoniumsalzen. Bei der allgemein leichten Alkylierbarkeit der Phosphine laufen sie alle auf die einfache und spezifische Eliminierung eines Restes aus einem Phosphoniumsalz hinaus.

So lässt sich ein Benzylrest durch Reduktion in Tetrahydrofuran mit Lithium-alanat [8)9)10)] oder nach L.Horner u. A.Mentrup [76)] durch kathodische Reduktion abspalten. Der β-Cyanäthylrest wird beim Behandeln mit Natriumalkoholat eliminiert [11)]. (vgl. Seite 11)

Das gefundene Verfahren der alkalischen Spaltung von Hydroxymethyl-phosphoniumsalzen zeichnet sich durch grosse Einfachheit aus. Um seine Allgemeingültigkeit zu erproben, wurden zwei weitere gemischt substituierte Phosphoniumsalze dargestellt, Methyl-(n-propyl)-(n-butyl)-phenyl-phosphoniumjodid (LV) und (n-Propyl)-(n-butyl)-benzyl-phenyl-phosphoniumjodid (LVI).

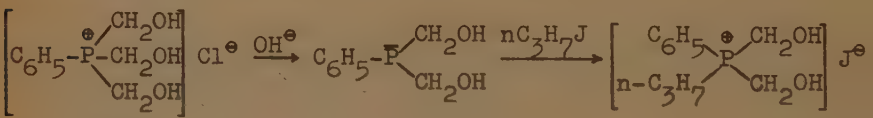


LV

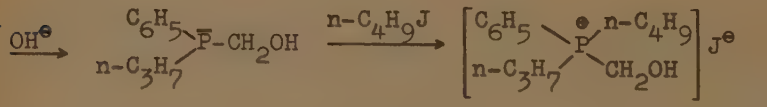


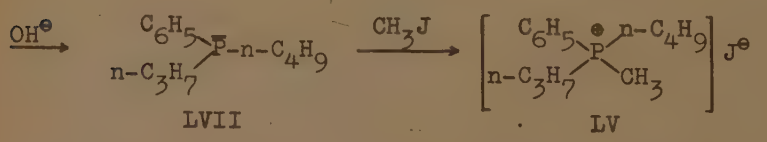
LVI

Ausgangsprodukt ist jeweils rohes Tris-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphoniumchlorid (XXII). Die Reaktionen werden in Methanol ausgeführt; als Base dient methanolische Kalilauge, die bis zum Umschlag von Phenolphthalein der Salzlösung unter Rühren zugegeben wird. Ohne das entstandene Methylolphosphin zu isolieren, setzt man es sofort mit dem Alkylierungsmittel um, filtriert anschliessend gegebenenfalls von ausgefallenem anorganischem Salz ab, entfernt i.Vak. Lösungsmittel und überschüssiges Alkylhalogenid und unterwirft das Zwischenprodukt einer erneuten Alkalispaltung und Alkylierung. Wiederholung des Vorgangs liefert das gewünschte Salz, das man durch Fällen als Jodid aus wässriger Lösung von mitentstandenen anorganischen Salzen und Formaldehyd trennt und durch Umkristallisieren oder über eine kurze Adsorptionssäule reinigt. Reaktionsfolge bei der Darstellung von LV:



XXII





LVII LV

Die Synthesen erfordern einen geringen Aufwand an Arbeit und Zeit. Die einzelnen Reaktionsschritte verlaufen nach den gemachten Erfahrungen mit sehr guter Ausbeute. Die Aus-

beuten über alle Stufen betragen 25-35%, bezogen auf eingesetztes Phenylphosphin. Am verlustreichsten ist die schliessliche Reinigung der Präparate.

Unter Umständen empfiehlt es sich, die letzte Zwischenstufe, das gemischt substituierte tertiäre Phosphin zu isolieren und durch Destillation zu reinigen. Hierzu mischt man das noch eine Methylolgruppe enthaltende Phosphoniumsalz (als öliges Rohprodukt) mit einem grossen Überschuss an gepulvertem Natriumhydroxyd und erwärmt langsam. Wasser und rohes Phosphin destillieren ab. Der abgespaltene Formaldehyd wird möglicherweise nach CANNIZZARO disproportioniert, denn im Kühler trat keine Paraformaldehyd-Abscheidung auf. Das Destillat wird getrocknet und fraktioniert.

Auf diese Weise wurde (n-Propyl)-(butyl)-phenylphosphin (LVII) gewonnen und mit Methyljodid zum Phosphoniumsalz LV umgesetzt. Die Gesamtausbeute betrug ca. 30%, bezogen auf eingesetztes Phenylphosphin.

V. Zusammenfassung

1. Hydroxymethyl-phosphine lassen sich auf zwei Wegen darstellen:

   a) aus primären und sekundären Phosphinen durch Erwärmen mit Paraformaldehyd,

   b) aus Hydroxymethyl-phosphoniumsalzen durch Alkaliabbau.

   Es sind farblose dickflüssige Öle, die sich im Vakuum zum Teil unzersetzt destillieren lassen.
   Mit Alkylierungsmitteln reagieren sie zu quartären Hydroxymethyl-phosphoniumsalzen, mit Sauerstoff und Schwefel zu Hydroxymethyl-phosphinoxyden bzw. -sulfiden.

2. Hydroxymethyl-phosphine werden bei höherer Temperatur zum Teil in Umkehrung der Bildungsreaktion in Formaldehyd und Phosphin gespalten. Daneben tritt in mehr oder weniger starkem Masse eine neuartige Umlagerung in Methylphosphinoxyde ein, deren Mechanismus diskutiert wird. Die Abhängigkeit der Stabilität und der bevorzugten Zersetzungsrichtung von der Konstitution wird untersucht.

3. Primäre und sekundäre Phosphine setzen sich in Gegenwart von Ketonen mit Sauerstoff zu 1-Hydroxyalkylphosphinoxyden um. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über primäre und sekundäre Phosphinoxyde, die sich auf diese Weise bequem als Zwischenstufen bei der Oxydation der Phosphine zu Phosphin- bzw. Phosphonsäuren abfangen lassen.

4. Hydroxymethyl-phosphoniumsalze erhält man aus primären, sekundären und tertiären Phosphinen, Formaldehyd und Mineralsäure. Die Hydroxylgruppe lässt sich durch Chlor ersetzen und mit Säureanhydriden verestern. Addition an Phenylisocyanat führt zu Phenylurethanen.

   Die Acidität der Hydroxylgruppen ist infolge des induktiven Effekts des Phosphoniumzentrums sehr gross. Sie reagieren mit Diazomethan ohne Katalysator, wobei nicht die erwarteten Methyläther entstehen; unter Abspaltung des Formaldehyds bilden sich vielmehr tertiäre Phosphine, die unter Umständen sekundär zu Methyl-phosphoniumsalzen methyliert werden.

5. Die Leichtigkeit, mit der Hydroxymethyl-phosphoniumsalze von Alkali zu tertiären Phosphinen abgebaut werden, sowie die gute Alkylierbarkeit der Hydroxymethylphosphine ermöglichen eine einfache und allgemein anwendbare Synthese gemischt substituierter tertiärer Phosphine bzw. quartärer Phosphoniumsalze.

D. Beschreibung der Versuche

Alle Operationen, bei denen luftempfindliche Phosphine auftraten, wurden unter nachgereinigtem Bombenstickstoff ausgeführt. -Sämtliche Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

I. Hydroxymethyl-phosphine (Darstellung und Reaktionen)

A. Hydroxymethyl-diäthyl-phosphin

1. Darstellung von Hydroxymethyl-diäthyl-phosphin (II)

a) Umsetzung von Diäthylphosphin mit Paraformaldehyd

Das Gemisch von 4,8 g (0,053 Mol) Diäthylphosphin [64] und 1,5 g (0,05 Mol) Paraformaldehyd wurde langsam unter Umschütteln auf 60° erwärmt. Nach kurzer Zeit war der feste Aldehyd verschwunden. Anschliessend wurde noch kurz bis 100° aufgeheizt. ($n_D^{18,5}$ 1,4926)

Bei der Destillation über eine 10 cm Vigreux-Kolonne ging nach einem Vorlauf von ein paar Tropfen überschüssigen Diäthylphosphins das Methylolphosphin II als farbloses luftempfindliches Öl von unangenehmem Geruch unzersetzt über. Im Kolben blieb kein Destillationsrückstand.
Ausbeute: 4,95 g (82,5% d.Th.) $Sdp._{10}$ 70°

b) Spaltung von Bis-(hydroxymethyl)-diäthyl-phosphoniumchlorid (V)

4,2 g (0,023 Mol) V wurden in 100 ccm absol. Äthanol gelöst und mit äthanol. Natronlauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein titriert. Verbrauch 11 ccm (theoretisch 10,4 ccm). Ausgefallenes Kochsalz wurde abfiltriert und mit

10 ccm absol. Äthanol ausgewaschen. Aus den vereinigten äthanol. Lösungen wurde der Alkohol bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand ging bei ca. 72°/10 Torr über. (leichte Schwankungen des Sdp.)
Brechungsindex: n_D^{22} 1,4887

Die Badtemperatur lag während der Destillation bei 110°. Beim Weiterheizen auf 180° färbte sich der Kolbeninhalt dunkel, ohne dass noch etwas überdestillierte.
Ausbeute: 0,5 g (18,5% d.Th.)

Das Phosphin wurde als Jodäthylat charakterisiert (vgl. Versuch 2a). 0,75 g (65% d.Th.) vom Schmp. und Mischschmp. 192-195°.

2. Reaktionen des Hydroxymethyl-diäthyl-phosphins (II)

a) Hydroxymethyl-triäthyl-phosphoniumjodid (III)
(vgl. Diss. O.Schumacher, Versuch 30)

1,95 g (0,0163 Mol) des dest. Phosphins II aus Versuch 1a) wurden mit 6,24 g (0,04 Mol) Äthyljodid versetzt. Nach einiger Zeit und mehrfachem Umschütteln erwärmte sich das Reaktionsgemisch plötzlich bis zum Sieden. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt grösstenteils. Durch Aufnehmen in Äthanol und Fällen mit Äther wurden 3,4 g (76% d.Th.) des Phosphoniumjodids (III) mit einem Schmelzbereich von 185-191° erhalten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol lagen Schmp. und Mischschmp. bei 192-195°.
Ausbeute: 2,3 g (51% d.Th.)

b) Umsetzung mit Schwefel

Eine Probe des Phosphins II nahm in äthanol. Lösung 90% der berechneten Menge Schwefel in schwach exothermer Reaktion auf. (Unverdünntes II reagierte mit Schwefelblüte unter Feuererscheinung.) Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein farbloses Öl zurück, das sich in Äthanol und Äther, nicht aber in Wasser löste. Weder mit Phenyliso-

cyanat, noch mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann oder Einhorn, noch durch Chlorierung konnte daraus ein kristallines Derivat gewonnen werden.

c) Verhalten gegen Oxydationsmittel

Unter Eiskühlung wurde zu einer Suspension von II in Wasser langsam 30-proz. Wasserstoffperoxyd gegeben. Nach Beendigung der sehr heftigen Reaktion wurde ein dickes farbloses Öl isoliert, das sich in Wasser, Äthanol und Chloroform, nicht in Äther löste. - Umsetzung mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann oder Chlorierung mit Thionylchlorid ergaben kein definiertes Produkt.

d) Verhalten gegen wässr. Formalin

Das aus 4,5 g (0,05 Mol) Diäthylphosphin und 1,5 g (0,05 Mol) Paraformaldehyd wie in Versuch 1a) dargestellte Phosphin II löste sich nicht in 10 ccm sauerstoffreiem Wasser. Auch beim Erwärmen blieben zwei Schichten. Beim Zufügen von 5 ccm 30-proz. Formalin trat unter Selbsterwärmung Homogenisierung ein. Es hatte sich das Phosphoniumhydroxyd IV gebildet.
Durch Zugabe von Salzsäure entstand das Phosphoniumchlorid V.

B. Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin

3. Darstellung von Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin (VII)

a) Umsetzung von Äthylphosphin mit Paraformaldehyd

0,9 g (0,03 Mol) Paraformaldehyd und etwa 1,4 g (ca. 0,023 Mol) Äthylphosphin [77]) vom Sdp. 23-29° wurden zunächst in einer Kältemischung bei -70° zusammengegeben und nach einigen Stdn. langsam auf Raumtemperatur, schliesslich kurz auf dem Dampfbad erwärmt. Dabei verflüchtigte sich

nicht umgesetztes Äthylphosphin. Das zurückbleibende Öl wurde in Chloroform aufgenommen. Nach Abfiltrieren von überschüssigem Formaldehyd wurde das Chloroform bei Normaldruck entfernt. Der Rückstand ($n_D^{23,5}$ 1,5222) ging i.Vak. bei 73°/0,01 Torr unzersetzt über. Der Sdp. sank bei sehr langsamer Destillation schnell ab.
In der Vorlage fanden sich 0,6 g (21,5% d.Th.) eines dickflüssigen farblosen luftempfindlichen und übelriechenden Öls (VII). Brechungsindex: n_D^{22} 1,5203

b) Spaltung von Tris-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphoniumjodid (X)

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurde 20 g (0,01 Mol) rohes THPC (Fa. Wilson & Co.) in wenig Methanol mit methanol. Kalilauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein titriert und anschliessend mit Äthyljodid alkyliert. (vgl. Diss. O.Schumacher, Versuch 10) Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Kaliumchlorid und Abziehen des Lösungsmittels wurde das ölige Rohprodukt ohne weitere Reinigung eingesetzt.
Die methanol. Lösung des Salzes X verbrauchte bei der Titration 46 ccm 2n methanol. Kalilauge. Ohne vorhergehende Abtrennung des ausgefallenen Kaliumjodids wurde der Alkohol unter Normaldruck, der Rückstand i.Vak. abdestilliert. Die Hauptmenge des Phosphins VII ging bei 83-86° im Ölpumpenvak. über.
Ausbeute: 7,35 g (65% d.Th., auf das Titrationsergebnis bezogen)

Zur Charakterisierung wurde eine Probe des Phosphins VII wie in Versuch 4 in das Bis-(chlormethyl)-diäthyl-phosphoniumfluoborat (IX) übergeführt und durch die Mischprobe mit authent. IX identifiziert. (Das Phosphin war nicht ganz rein, denn das Salz IX musste durch Behandlung mit wässr. n/10 Natronlauge von einer titrierbaren Verunreinigung von ca. 15% befreit werden.)

4. Reaktionen von Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin (VII)

a) Bis-(chlormethyl)-diäthyl-phosphoniumfluoborat (IX)
(vgl. Diss. O.Schumacher, Versuch 16)

0,6 g (0,0049 Mol) Bis-(hydroxymethyl)-äthyl-phosphin aus Versuch 3a) wurden mit 1 ccm (0,0125 Mol) Äthyljodid versetzt. Unter Selbsterwärmung trat die Reaktion ein, die durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt wurde. Nach Absaugen der flüchtigen Komponenten liess sich durch zweimaliges Kochen mit methanol. Salzsäure und Eindampfen i.Vak. das Jodid ins Chlorid überführen. Der ölige Rückstand wurde vier Stdn. mit 5 ccm Thionylchlorid auf dem Dampfbad erwärmt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde i.Vak. abdestilliert, der Rückstand nach Trocknen im Exsikkator über Natriumhydroxyd in Äthanol aufgenommen und mit 3 ccm ca. 1n Silberfluoboratlösung versetzt. Nach Abfiltrieren vom Silberchlorid und nach Zusatz von Äther zur äthanol. Lösung fielen beim Abkühlen 0,65 g (49% d.Th.) eines grauen Pulvers aus, das sich aus Äthanol zu farbl. Nadeln von IX umkristallisieren liess.
Ausbeute: 0,45 g (34% d.Th.) Schmp. und Mischschmp. mit einem authent. Vergleichspräparat lagen bei 171-172°.

b) Verhalten gegen Oxydationsmittel

Mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd reagierte eine wässr. Lösung des Phosphins VII sehr heftig. Die Umsetzung musste durch Eiskühlung gemässigt werden. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl liess sich nicht reinigen. - Auch die Benzoylierung nach Schotten-Baumann lieferte kein kristallines Derivat.

C. Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin

5. Darstellung von Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin (XII)

a) Umsetzung von Diphenylphosphin mit Paraformaldehyd

3,4 g (0,018 Mol) Diphenylphosphin [2] (n_D^{23} 1,6273) wurden mit 0,54 g (0,018 Mol) Paraformaldehyd langsam unter Umschütteln erwärmt und 2 1/2 Stdn. auf 110-120° gehalten. Dabei verschwand der zunächst suspendierte Aldehyd. Brechungsindex des Phosphins XII: $n_D^{20,5}$ 1,6404

Das Phosphin liess sich nicht unzersetzt destillieren.

Beim Evakuieren bei Raumtemperatur war kurzzeitig starkes Schäumen zu beobachten, wobei geringe Mengen nicht umgesetzten Aldehyds entwichen. Nach wenigen Minuten war das Vakuum besser als 0,01 Torr. Darauf wurde die Temperatur langsam gesteigert. Ab etwa 100° stieg der Druck auf 0,2 Torr an; gleichzeitig war an der Pumpe starker Formaldehyd-Geruch zu bemerken. Bei einer Badtemperatur von 130-145° gingen 3,05 g (90% d.Th., auf reines Diphenylphosphin berechnet) eines farblosen Öls bei 101-108°/0,2-0,1 Torr über. (n_D^{23} 1,6312)

Zur Charakterisierung wurde das Öl in Aceton aufgenommen und durch 3-stdg. Einleiten von Sauerstoff durch eine Fritte oxydiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieben 3,9 g eines Kristallgemisches, das sich nicht quantitativ trennen liess.
Es wurde in Methylenchlorid aufgenommen und mit 10-proz. wässr. Natronlauge ausgeschüttelt:

α) wässr. Phase: Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein farbl. Produkt aus, dessen Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Isopropanol bei 190,5-192° lag. Der Mischschmp. mit authent. Diphenylphosphinsäure zeigte keine Depression.

β) organische Phase: Die Lösung wurde getrocknet und das Methylenchlorid abdestilliert. Mehrmaliges Umkristallisieren des Rückstands aus Aceton lieferte 1-Hydroxyisopropyl-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXa) mit einem Schmp. und Mischschmp. von 142-144°. (vgl. Versuch 21)

Hydroxymethyl-diphenyl-phosphinoxyd konnte aus dem Gemisch nicht isoliert werden.

b) Spaltung von Bis-(hydroxymethyl)-diphenyl-phosphoniumchlorid (XV)

5,7 g (0,02 Mol) des Salzes XV wurden in Chloroform suspendiert und mit 1n wässr. Natronlauge bis zum scharfen Umschlag von Phenolphthalein titriert. (Verbrauch: 19,8 ccm) Das in Wasser unlösliche Phosphin XII wurde unter Umschütteln vom Chloroform aufgenommen und die organische Phase abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Das Phosphin wurde nicht isoliert, sondern durch Zusatz von 1,0g (0,031 Mol) Schwefelblüte zur Chloroformlösung ins Sulfid XIII umgewandelt (vgl. Versuch 6a). Ausbeute: 3,75 g (76,5% d.Th., auf die Titration bezogen) vom Schmp. 70-72° (aus Chloroform/Cyclohexan). Nach Umkristallisieren aus Chloroform liegen Schmp. und Mischschmp. bei 71-72°.

6. Reaktionen von Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin (XII)

a) Hydroxymethyl-diphenyl-phosphinsulfid (XIII)

3,07 g (0,0142 Mol) des nach Versuch 5a) dargestellten Phosphins XII wurden mit 0,5 g (0,0156 Mol) Schwefelblüte in 15 ccm absol. Benzol versetzt. Das Gemisch erwärmte sich und wurde über Nacht sich selbst überlassen. Nach Abfiltrieren einer geringen Menge ungelöster Flocken (evtl. nicht umgesetzter Formaldehyd) unter Einengen der Lösung wurden mit Cyclohexan 3,0 g (85% d.Th.) des Sulfids XIII vom Schmp. 68-71° gefällt. Umkristallisieren

aus Äthanol/Cyclohexan erhöhte den Schmp. auf 70,5-72°. Zur Analyse wurde nochmals aus Chloroform umkristallisiert: Farblose glänzende Nadeln vom Schmp. 71-72°.

4,332 mg Sbst.: 9,99 mg CO_2; 2,03 mg H_2O
12,363 mg Sbst.:102,15 mg Phosphorammonmolybdat
4,798 mg Sbst.: 1,91 ccm n/50 Jod

$C_{13}H_{13}OPS$	Ber.	C 62,89	H 5,28	P 12,48	S 12,91
(248,3)	Gef.	C 62,93	H 5,24	P 12,00	S 12,76

b) Hydroxymethyl-diphenyl-phosphinoxyd (XIV)
(vgl. Diss. O.Schumacher, Versuch 49)

Das aus 2,08 g (0,0112 Mol) Diphenylphosphin und 0,35 g (0,0117 Mol) Paraformaldehyd nach Versuch 5a) hergestellte Methylolphosphin XII (n_D^{20} 1,6431) wurde in Chloroform aufgenommen. Von wenig Ungelöstem wurde abfiltriert, etwas eingedampft und nach Zusatz von Aceton 1/2 Stde. Sauerstoff eingeleitet. Nach Entfernen der Lösungsmittel und Verreiben des Rückstands mit Aceton hinterblieben 1,45 g (56% d.Th.) des rohen Oxyds vom Schmp. 133-137°.
Aus Benzol kristallisierte XIV in farblosen Nadeln vom Schmp. und Mischschmp. [14] 136-138°.

D. Bis- (hydroxymethyl)-phenyl-phosphin

7. Darstellung von Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphin (XVII)

a) Umsetzung von Phenylphosphin mit Paraformaldehyd

2,65 g (0,024 Mol) Phenylphosphin [1] wurden mit 1,2 g (0,04 Mol) Paraformaldehyd langsam auf 110° erwärmt. Bei dieser Temperatur verschwand der suspendierte Aldehyd. Brechungsindex des entstandenen Öls: $n_D^{19,5}$ 1,6121.

Das Phosphin XVII löst sich in Chloroform und Benzol, dagegen nicht in Wasser. Die Dichte ist >1.

Die anschliessende Destillation ergab 2,5 g (72% d.Th.) eines farblosen dickflüssigen Öls vom Sdp. 93-96°/0,1-0,15 Torr.
Brechungsindex des Phosphins XVII: n_D^{20} 1,6062
Das anfängliche Klebevak. sank während der Destillation auf den angegebenen Wert ab, was auf leichte Zersetzung schliessen lässt.

In der Kühlfalle fand sich etwas farbloses Kondensat, das stark nach Phosphin roch und sich nach längerem Stehen an der Luft verfestigte. Umkristallisieren aus Wasser lieferte plattenförmige Kristalle, die von 80-82,5° schmolzen. Der Mischschmp. mit dem Präparat aus Versuch 9 zeigte keine Depression.

b) Spaltung von Tris-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphoniumchlorid (XXII)

8,5 g (0,036 Mol) XXII wurden in wenig Wasser gelöst und mit 1n wässr. Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. (Verbrauch 36 ccm) Das Phosphin XVII schied sich als Öl am Boden des Kolbens ab. Es liess sich in Chloroform aufnehmen und von der wässr. Phase abtrennen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand ging bei 91-96°/0,01-0,1 Torr in einer Ausbeute von 1,6 g (26% d.Th.) über.
Brechungsindex des Phosphins XVII: n_D^{24} 1,6052

Zur Charakterisierung wurde das Phosphinsulfid XX dargestellt. Schmp. und Mischschmp. 85-86°. Ausbeute: 74% d.Th. (vgl. Versuch 8b)

8. Reaktionen von Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphin (XVII)

a) Bis-(chlormethyl)-äthyl-phenyl-phosphonium-fluoborat (XIX)

(vgl. Diss. O.Schumacher, Versuch 37)

2,5 g (0,014 Mol) des dest. Phosphins XVII aus Versuch 7a) reagierten mit 4 ccm Äthyljodid ohne Lösungsmittel unter starker Selbsterwärmung zum Phosphoniumjodid XVIII, das sich nach seiner Isolierung in üblicher Weise (vgl. auch Versuch 4a) über drei Stufen in das gut kristallisierte Phosphoniumfluoborat überführen liess. Statt mit Silberfluoborat gelang es hier schon durch Zusatz eines kleinen Überschusses an Borfluorwasserstoffsäure zu der äthanol. Lösung des Chlormethyl-phosphoniumchlorids und Fällen mit Äther, das Fluoborat XIX darzustellen. Ausbeute: 2,1 g (48% d.Th.) Schmp. 105-107° Umkristallisieren aus Äthanol erhöhte den Schmp. auf 106,5-107,5°. Der Mischschmp. mit authent. Material zeigte keine Depression.

b) Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphinsulfid (XX)

1,7 g des nach Versuch 7a) dargestellten undest. Phosphins XVII wurden in 5 ccm Äthanol gelöst und mit 0,48 g (0,015 Mol) Schwefelblüte 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren von überschüssigem Schwefel und Entfernen des Lösungsmittels blieb ein dickes farbloses Öl zurück. Es wurde in Benzol aufgenommen; beim Zufügen von Cyclohexan fielen 1,9 g eines farblosen Kristallbreies aus. Aus Benzol kristallisierte XX in langen glänzenden Nadeln vom Schmp. 84-86°. Ausbeute: 1,5 g (74% d.Th.)

Das Sulfid löst sich in Äther, Benzol und Chloroform, besonders leicht in Äthanol und Methanol. - Zur Analyse wurde es nochmals aus Benzol umkristallisiert. Der Schmp. lag dann bei 85-86°.

4,090 mg Sbst.: 7,12 mg CO_2; 2,03 mg H_2O
15,64 mg Sbst.: 162,22 mg Phosphorammonmolybdat
4,970 mg Sbst.: 2,44 ccm n/50 Jod

$C_8H_{11}O_2PS$	Ber.	C 47,52	H 5,48	P 15,32	S 15,86
(202,2)	Gef.	C 47,51	H 5,55	P 15,06	S 15,74

c) Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphinoxyd (XXI)

In die Suspension von 8,5 g (0,05 Mol) Bis-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphin (XVII) (s.Versuch 7a) in Wasser wurde nach Zusatz von 5 Tropfen Thiophenol 9 Stdn. Sauerstoff eingeleitet, anschliessend die Reaktionslösung mit Chloroform ausgeschüttelt und die organische Phase abgetrennt und getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgesaugt und der ölige Rückstand aus einem Gemisch von Äthanol und Hexan nach längerem Stehen bei -20° kristallin erhalten: 1 g vom Schmp. 101-103°.
Aus der wässr. Phase und aus den Mutterlaugen liessen sich weitere 1,05 g eines weniger reinen Produktes isolieren.
Gesamtausbeute: 2,05 g (22% d.Th.)
Aus Aceton kristallisierte XXI in groben farblosen Prismen vom Schmp. 102,5-104,5°.

4,269 mg Sbst.: 8,07 mg CO_2; 2,20 mg H_2O
15,53 mg Sbst.: 175,50 mg Phosphorammonmolybdat

$C_8H_{11}O_3P$ (186,2)	Ber.	C 51,62	H 5,96	P 16,64	
	Gef.	C 51,59	H 5,77	P 16,40	

d) Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd und Jod

Wie aus der Entfärbung von acetonischer Jodlösung und aus der Wärmetönung der Reaktion mit wässr. Wasserstoffperoxyd zu entnehmen ist, reagiert das Hydroxymethylphosphin XVII mit den genannten Oxydationmitteln. Ein definiertes Produkt konnte jedoch in keinem Fall erhalten werden, auch nicht nach Behandlung der anfallenden Öle mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann oder Einhorn.

9. Phenyl-phosphonige Säure

Eine Probe von Phenyl-dichlorphosphin [78] setzte sich mit Wasser in exothermer Reaktion um. Nach mehrstdg. Stehen wurde die ausgefallene Säure abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 80-83° (Literatur [79]: Schmp. 70°!)

E. Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin

10. Bis-(hydroxymethyl)-dicyclohexyl-phosphoniumchlorid (XXIV)

9,7 g (0,049 Mol) Dicyclohexylphosphin [64], 10 ccm (ca. 0,1 Mol) konz. Salzsäure und 10 ccm (ca. 0,12 Mol) 35-proz. Formalin wurden auf einmal zusammengegeben und unter anfänglich starker Kühlung mit Eiswasser kräftig gerührt. Nach mehreren Stdn. hatte sich ein Teil des Salzes in farblosen Prismen abgeschieden. Es wurde abgesaugt, mit verd. Salzsäure und wenig dest. Wasser gewaschen und über Kaliumhydroxyd getrocknet: 9,9 g vom Schmp. 169-171°.
Aus der Mutterlauge konnten nach Eindampfen, Aufnehmen des Rückstands in Äthanol und Fällen mit Äther weitere 3,0g vom Schmp. 168-170° gewonnen werden.
Gesamtausbeute: 12,9 g (90% d.Th.)

Zur Analyse wurde das Salz XXIV aus Äthanol umkristallisiert: Feine farblose Nadeln vom Schmp. 169-170°.

4,220 mg Sbst.: 8,78 mg CO_2; 3,50 mg H_2O
15,06 mg Sbst.: 2,51 ccm n/50 $AgNO_3$
14,985 mg Sbst.:108,91 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{14}H_{28}ClO_2P$	Ber.	C 57,04	H 9,57	Cl 12,03	P 10,51
(294,8)	Gef.	C 56,78	H 9,28	Cl 11,82	P 10,55

11. Bis-(chlormethyl)-dicyclohexyl-phosphoniumchlorid (XXVII)

2,0g (0,0068 Mol) Bis-(hydroxymethyl)-dicyclohexylphosphoniumchlorid (XXIV) wurden mit 20 ccm Thionylchlorid 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Thionylchlorid i.Vak. abgesaugt und der kristalline Rückstand im Exsikkator über Kaliumhydroxyd weitgehendst von der anhaftenden Salzsäure befreit. Das Rohprodukt wurde in Äthanol aufgenommen, mit etwas Tierkohle erwärmt und filtriert. Bei Zugabe von Äther zu der äthanol. Lösung schieden sich 2,0 g (89% d.Th.) des farbl. Salzes XXVII vom Schmp. 249-250° (Zers.) in feinen Kristallnadeln ab. Umkristallisieren aus Äthanol/Äther brachte keine Verbesserung des Schmp.

4,177 mg Sbst.: 7,78 mg CO_2; 2,87 mg H_2O
24,34 mg Sbst.: 10,98 ccm n/50 $AgNO_3$
11,610 mg Sbst.: 72,70 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{14}H_{26}Cl_3P$	Ber.	C 50,69	H 7,90	Cl 32,07	P 9,34
(331,7)	Gef.	C 50,83	H 7,69	Cl 31,99	P 9,09

12. Bis-(hydroxymethyl)-dicyclohexyl-phosphoniumjodid (XXVI)

Eine Probe des Phosphoniumchlorids XXIV wurde in wenig Wasser gelöst und mit gesätt. wässr. Kaliumjodidlösung versetzt. Das schwer lösliche Jodid XXVI fiel kristallin aus. Schmp. 172-175°.
Zur Analyse wurde das Salz aus Äthanol/Hexan umkristallisiert. Dadurch erhöhte sich der Schmp. auf 175,5-176,5°.

4,248 mg Sbst.: 6,79 mg CO_2; 2,76 mg H_2O
7,338 mg Sbst.: 5,68 ccm n/50 Thiosulfat
16,42 mg Sbst.: 93,45 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{14}H_{28}JO_2P$	Ber.	C 43,53	H 7,31	J 32,86	P 8,02
(386,3)	Gef.	C 43,62	H 7,27	J 32,75	P 8,26

13. Darstellung von Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin (XXV)

a) Umsetzung von Dicyclohexylphosphin und Paraformaldehyd

3,96 g (0,02 Mol) Dicyclohexylphosphin und 0,6 g (0,02 Mol) Paraformaldehyd wurden gemischt, langsam erwärmt und 2 Stdn. auf 100-120° gehalten. Im Wasserstrahlvak. liessen sich bei 50° Spuren nicht umgesetzten Aldehyds entfernen.
Brechungsindex von XXV: $n_D^{23,5}$ 1,5349
(Zur Charakterisierung von XXV vgl. Versuch 14a)

Das Hydroxymethyl-phosphin konnte im Hochvak. nicht unzersetzt destilliert werden!

Bei einer Badtemperatur von 120-140° gingen im Hochvak. bei 98-102°/0,2 (!) Torr (Erst gegen Schluss der Destillation war das Vak. besser als 0,01 Torr.) 3,05 g (77% d.Th., auf reines Dicyclohexylphosphin berechnet) eines farblosen Öls über (n_D^{20} 1,5240).

Das Öl wurde zur Charakterisierung mit 3 ccm Äthyljodid in 5 ccm absol. Äthanol versetzt und nach Abklingen der exotherm. Reaktion 1/2 Stde. am Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung ergaben sich 2,0g (37% d.Th., falls das Destillat reines Dicyclohexylphosphin gewesen wäre) Dicyclohexyl-äthyl-phosphonium-hydrojodid (XXX) vom Schmp. 132-138°.

Zur Analyse wurde es aus Äthanol/Hexan umkristallisiert. Schmp. 137-139,5°. Der Mischschmp. mit dem in Versuch 15 erhaltenen Vergleichspräparat zeigte keine Depression.

4,140 mg Sbst.: 7,17 mg CO_2; 2,91 mg H_2O
5,611 mg Sbst.: 4,77 ccm n/50 Thiosulfat
16,05 mg Sbst.: 98,88 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{14}H_{28}JP$ (354,3)	Ber.	C 47,47	H 7,97	J 35,82	P 8,74
	Gef.	C 47,26	H 7,87	J 35,97	P 8,95

b) Spaltung von Bis-(hydroxymethyl)-dicyclohexyl-phosphoniumchlorid (XXIV)

2,95 g (0,01 Mol) Phosphoniumsalz XXIV aus Versuch 10 wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm sauerstoffreiem Benzol überschichtet und mit 1n wässr. Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Unter Umschütteln wurde das ausgeschiedene Methylolphosphin jeweils nach Zugabe einiger Tropfen Lauge vom Benzol aufgenommen. Auf diese Weise wurden 8,45 ccm Lauge verbraucht, bis der Indikator eine deutlich rote Farbe zeigte. Die benzol. Lösung wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet.
(Auch bei anderen Spaltungsversuchen wurde ein etwas zu geringer Verbrauch an Lauge festgestellt, der allerdings in einem Fall mit 12,9 anstatt 13,6 ccm n/10 NaOH nicht ins Gewicht fiel; in den anderen Versuchen war ein Rohprodukt vom Schmp. 168-170° (p.a.-Substanz 169-170°) eingesetzt worden.)

Das Methylolphosphin XXV wurde nicht aus der benzol. Lösung isoliert, sondern durch Zugabe von 0,5 g (0,016 Mol) Schwefelblüte zum Sulfid XXIX umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 1,5 g vom Schmp. 105-109° und 0,35 g vom Schmp. 103-108°.
Rohausbeute: 1,85 g (84% d.Th., auf die Titration bezogen) Nach Umkristallisieren aus Methanol wurden 1,4 g (64% d.Th.) feste farblose Kristalle mit einem Schmp. und Mischschmp. von 109,5-111° erhalten. (vgl. Versuch 14a)

14. Reaktionen von Hydroxymethyl-dicyclohexyl- phosphin (XXV)

a) Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphinsulfid (XXIX)

Die Lösung von 2,96 g (0,013 Mol) des Phosphins XXV (aus 2,55 g Dicyclohexylphosphin und 0,39 g Paraformaldehyd wie in Versuch 13a) dargestellt) in 10 ccm absol. Äthanol wurde mit 0,5 g (0,016 Mol) Schwefelblüte versetzt und 1/2 Stde. am Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen kristallisier-

te überschüssiger Schwefel aus und wurde abfiltriert. Nach Entfernen des Äthanols liess sich der Rückstand aus Benzol/Cyclohexan/Hexan kristallin erhalten: 1,95 g vom Schmp. 107-110° und aus der Mutterlauge 0,3 g vom Schmp. 104-109°. Rohausbeute: 2,25 g (68% d.Th.) Umkristallisieren aus Methanol ergab 2,0g (59% d.Th.) des reinen Sulfids in farblosen Prismen vom Schmp. 111-113°.

Zur Analyse wurde nochmals aus Methanol umkristallisiert.

4,188 mg Sbst.: 9,13 mg CO_2; 3,42 mg H_2O
(4,144 mg Sbst.: 9,01 mg CO_2; 3,48 mg H_2O)
12,98 mg Sbst.:107,35 mg Phosphorammonmolybdat
6,192 mg Sbst.: 2,40 ccm n/50 Jod

$C_{13}H_{25}OPS$	Ber.	C 59,97	H 9,68	P 11,90	S 12,31
(260,4)	Gef.	C 59,49	H 9,14	P 12,01	S 12,43
		(59,33)	(9,40)		

b) Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphinoxyd (XXVIII)

2,2 g (0,011 Mol) Dicyclohexylphosphin wurden mit 0,34 g (0,011 Mol) Paraformaldehyd wie in Versuch 13a) umgesetzt. Das entstandene Öl wurde in 30 ccm Aceton aufgenommen und nach Zusatz von 1 Körnchen p-Thiokresol durch 1 1/2-stdg. Einleiten von Sauerstoff bei 30-40° oxydiert. Unter anfänglich starker Erwärmung setzte die Reaktion ein, und nach kurzer Zeit begannen Kristalle sich abzuscheiden. Die Kristallisation liess sich in der Kälte vervollständigen. Aus Methanol/Aceton umkristallisiert wurden 0,7 g (26% d.Th.) strahlenförmig angeordnete Nadeln mit einem Schmelzbereich von 150-156° erhalten.

Zur Analyse wurde XXVIII mehrmals aus Methanol/Aceton umkristallisiert. Schmp. 156-157°.

4,324 mg Sbst.: 10,16 mg CO_2; 3,96 mg H_2O
19,085 mg Sbst.:163,04 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{13}H_{25}O_2P$ (244,3)	Ber.	C 63,91	H 10,31	P 12,68
	Gef.	C 64,12	H 10,25	P 12,40

c) Verhalten gegen Äthyljodid

2,95 g (0,01 Mol) des Phosphoniumsalzes XXIV wurden in wässr. äthanol. Lösung mit 1n Kaliumhydroxyd (Verbrauch 8,7 ccm) abgebaut. (vgl. Versuch 13b) Darauf wurden 2,34 g (0,015 Mol) Äthyljodid zugesetzt. Die Reaktionsmischung blieb über Nacht bei Raumtemperatur stehen und wurde anschliessend 1/2 Stde. am Rückfluss gekocht. Nach Absaugen der flüchtigen Bestandteile wurde in absol. Äthanol aufgenommen und von nicht gelöstem Kaliumchlorid abfiltriert. Mit Äther ergaben sich (nach längerem Stehen bei -20°) 2,7 g eines farbl. Kristallisats.
(Es handelte sich offensichtlich um ein Substanzgemisch, wie aus einer gewissen Auftrennung beim Umkristallisieren aus Aceton hervorging.)

Definierte Produkte, insbesondere ein Äthyl-dicyclohexyl-hydroxymethyl-phosphoniumjodid, konnten jedoch nicht isoliert werden.

Auch die Umsetzung eines nach Versuch 13a) dargestellten Präparates (XXV) mit Äthyljodid lieferte nicht das erwartete Alkylierungsprodukt.

15. Äthyl-dicyclohexyl-phosphonium-hydrojodid (XXX)

Die Lösung von 1,98 g (0,01 Mol) Dicyclohexylphosphin in 10 ccm absol. Äthanol wurde mit 1,9 g (0,012 Mol) Äthyljodid vermischt und einige Tage bei Raumtemperatur belassen, danach kurz am Rückfluss gekocht. Nach Absaugen von Äthanol und überschüssigem Äthyljodid blieb ein fester farbloser Rückstand, der sich in Benzol löste. Bei Zugabe von wenig Äther kristallisierte das reine Jodid XXX langsam in sehr schönen Kristallnadeln vom Schmp. 136-138° aus.
(Der Mischschmp. mit dem Produkt aus Versuch 13a) zeigte keine Depression.)

Aus der Mutterlauge liessen sich weitere 0,7 g vom gleichen Schmp. isolieren.
Ausbeute: 2,7 g (76% d.Th.)

F. Thermische Zersetzung von Hydroxymethyl-phosphinen (Abspaltung von Formaldehyd und Umlagerung)

16. Zersetzung von Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin (XII) bei 12 Torr

2,44 g (0,0113 Mol) XII nach Versuch 5a) (n_D^{25} 1,6397) wurden im Wasserstrahlvak. 1 Stde. auf 130-140° erwärmt. Bei 100° begann sich das Phosphin unter Gasentwicklung zu zersetzen.

Die anschliessende Destillation lieferte 2,0g (95% d.Th.) Diphenylphosphin mit einem Sdp. von 150,5-151,5°/11 Torr und dem Brechungsindex $n_D^{25,5}$ 1,6290 (authent. Diphenylphosphin n_D^{23} 1,6273).

Diphenylphosphin wurde mit wässr. alkalischer Kaliumpermanganatlösung zur Phosphinsäure oxydiert. Schmp. und Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat 191-193°.

17. Zersetzung von Hydroxymethyl-diphenyl-phosphin (XII) bei Atmosphärendruck

Wie in Versuch 5a) wurden 10,6 g (57 mMol) Diphenylphosphin (n_D^{23} 1,6273) mit 1,71 g (57 mMol) Paraformaldehyd zu XII ($n_D^{23,5}$ 1,6405) umgesetzt.

Beim langsamen Erwärmen auf 160-165° war noch keine Gasentwicklung zu beobachten. Die Temperatur wurde 1 Stde. auf 160-165° gehalten, dann langsam innerhalb 1 Stde. über 170-180°, wo die Zersetzung begann, bis 250-260° gesteigert und 2 Stdn. auf dieser Höhe gehalten. Anschliessend wurde 1/2 Stde. bei 120° evakuiert, um restlichen Formaldehyd aus der Apparatur zu entfernen (auch Ausfächeln des Kühlers).

Die anschliessende Destillation ergab:

α) 4,5 g (42% d.Th.) Diphenylphosphin vom Sdp.$_{12}$ 150-160° n_D^{20} 1,6288 (authent. Diphenylphosphin n_D^{23} 1,6273)

Andere Ansätze lieferten 30-50% Diphenylphosphin. Das Phosphin wurde mit wässr. alkalischer Kalium-

permanganatlösung oxydiert. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung fiel die Phosphinsäure aus. Nach Umkristallisieren aus Isopropanol lag der Schmp. bei 192-194°. Der Mischschmp. mit authent. Diphenylphosphinsäure (aus authent. Diphenylphosphin durch Oxydation) zeigte keine Depression.

β) 3,5 g (28,5% d.Th.) rohes Methyl-diphenyl-phosphinoxyd (XXXI)

vom $Sdp._{2-3}$ 180-190°, das in der Vorlage sofort kristallin erstarrt. - Andere Ansätze brachten etwa die gleichen Ausbeuten von ca. 30%.
Das Rohprodukt roch etwas nach Diphenylphosphin und hatte einen Schmelzbereich von 90-100°. Zur Reinigung wurde es in Methylenchlorid gelöst und mit wässr. alkalischer Kaliumpermanganatlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase hinterliess nach Entfernen des Lösungsmittels 2,35 g (19% d.Th.) des Oxyds mit einem Schmp. von 105,5-108,5°. Umkristallisieren aus Äther ergab XXXI in farblosen Nadeln vom Schmp. 110,5-111,5°, die mit einem auf unabhängigem Weg aus Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid durch Ingold-Abbau dargestellten Vergleichspräparat [66] keine Depression zeigten. (IR-Spektren s. Tab. VI)

Der geringe Destillationsrückstand erstarrte beim Abkühlen glasig und kristallisierte in Berührung mit Aceton. Das farblose Pulver wurde gut mit Aceton ausgewaschen. Aus viel Aceton kristallisierten 30 mg in schönen dünnen Nadeln vom Schmp. 264,5-267,5°.
Zur Analyse wurde nochmals aus Aceton umkristallisiert. Der Schmp. erhöhte sich dadurch auf 267-269°.

4,705 mg Sbst.: 12,590 mg CO_2; 2,200 mg H_2O
(4,203 mg Sbst.: 11,280 mg CO_2; 2,050 mg H_2O)
14,370 mg Sbst.: 120,70 mg Phosphorammonmolybdat
1,166 mg Sbst.: 10,906 mg Campher (K=36,0); t=8,2°

Gef. Mol-Gewicht: 469 C 73,09 H 5,24 P 12,20
(73,27) (5,45)

Der Analyse nach könnte es sich um ein Tetraphenyl-diphosphin-dioxyd mit vorerst noch nicht genau bestimmter Brücke zwischen den P-Atomen handeln.

18. Zersetzung von Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin (XXV) im Wasserstrahlvakuum

3,96 g (0,02 Mol) Dicyclohexylphosphin (n_D^{23} 1,5128) und 0,6 g (0,02 Mol) Paraformaldehyd wurden wie in Versuch 13a) zu XXV umgesetzt ($n_D^{23,5}$ 1,5349).

Das Reaktionsgemisch wurde bei ca. 10 Torr 2 1/2 Stdn. auf 140-150° erwärmt. Gasentwicklung war nicht zu beobachten. Aus einer geringen, sehr langsamen Abscheidung von Formaldehyd im Kühler konnte dennoch auf eine Zersetzung geschlossen werden.

Bei der Destillation ging zunächst von 137-142°/10 Torr in einer Ausbeute von 1,7 g ein farbloses Öl (n_D^{22} 1,5214) über. Es handelte sich in der Hauptsache um Dicyclohexyl-phosphin, wie die Umsetzung mit Äthyljodid (vgl. Versuch 15) ergab. Die erhaltenen 2 g Äthyl-dicyclohexyl-phosphonium-hydrojodid (XXX) mit einem Schmelzbereich von 116-121° entsprechen 65% d.Th., bezogen auf eingesetztes Destillat. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Petroläther lagen Schmp. und Mischschmp. bei 136,5-138°.

Die 2. Fraktion, 1,0 g, von 142-211°/10 Torr bestand ebenso vorwiegend aus Dicyclohexylphosphin.

Danach gingen bei 211-213°/11 Torr (Lit.: 213°/12 Torr [67]) 1,2 g (26% d.Th.) Methyl-dicyclohexyl-phosphinoxyd (XXXV) als farbloses Öl über, das in der Vorlage zu langen sehr hygroskopischen Nadeln erstarrte. Schmp. im geschlossenen Rohr 72-75° (Lit.: 72-75°)
Zur Analyse wurde noch zweimal i.Vak. destilliert.
$Sdp._{10}$ 206-207°.
Die IR-Spektren des Oxyds XXXV und eines Vergleichspräparats [67] waren identisch (keine fehlenden bzw. zusätzlichen Banden). (s. Tab. VI, Seite 102)

Ausserdem wurde eine Probe des Phosphinoxyds (XXXV) in wenig Wasser mit einer gesätt. wässr. Lösung von $HgCl_2$ versetzt und das ausgefallene Additionsprodukt aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 176,5° (Zers.) Zur Analyse wurde nochmals aus Äthanol/Aceton umkristallisiert, ohne dass sich der Schmp. verbesserte. Dünne farblose Nadeln.

Methyl-dicyclohexyl-phosphinoxyd (XXXV)

5,414 mg Sbst.: 13,460 mg CO_2; 5,110 mg H_2O
15,459 mg Sbst.:147,060 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{13}H_{25}OP$ (228,3) Ber. C 68,39 H 11,04 P 13,57
Gef. C 67,83 H 10,57 P 13,81

$(C_6H_{11})_2(CH_3)PO$, $HgCl_2$

5,094 mg Sbst.: 5,860 mg CO_2; 2,160 mg H_2O

$C_{13}H_{25}Cl_2HgOP$ (499,8) Ber. C 31,24 H 5,04
Gef. C 31,40 H 4,75

19. Zersetzung von Hydroxymethyl-dicyclohexyl-phosphin (XXV) bei Atmosphärendruck

6,45 g (32,5 mMol) Dicyclohexylphosphin (n_D^{23} 1,5128) und 1,035 g (34,5 mMol) Paraformaldehyd wurden wie in Versuch 13a) miteinander umgesetzt.

Das rohe Methylolphosphin XXV wurde über Nacht auf 160°, anschliessend 2 1/2 Stdn. auf 240-250° erwärmt. - Ab 160° war eine sehr schwache Gasentwicklung zu beobachten, die wahrscheinlich von nicht umgesetztem Formaldehyd herrührte; ab 200° setzte wiederleichte Gasentwicklung ein. Im Kühler schlug sich allerdings kaum polymerer Formaldehyd nieder. Schliesslich wurde noch 2 Stdn. bei 140-150° auf 12 Torr evakuiert.

Die Destillation lieferte:

α) 3,2 g (49,5% d.Th.) unreines Dicyclohexylphosphin (XXI

Sdp. $_{1-2}$ 110-160° n_D^{20} 1,5170

Zur Charakterisierung wurde das Phosphin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zur Phosphinsäure oxydiert. Verunreinigungen durch die nachfolgende Fraktion liessen sich durch Ausschütteln der wässr. Lösung mit Methylenchlorid entfernen. Nach der üblichen Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Aceton lagen Schmp. und Mischschmp. [80] bei 142-143°.

β) 3,0 g (40,5% d.Th.) Methyl-dicyclohexyl-phosphinoxyd (XXXV)

$Sdp._{1-2}$ 160-170° (zum Schluss Ansteigen bis 190°, wobei nur noch ein paar Tropfen übergingen)

Das Phosphinoxyd erstarrte in der Vorlage, auch schon im Kühler, zu fächerartigen sehr hygroskopischen Kristallen. Bei erneuter Destillation ging es in engen Grenzen von 104-105°/ca. 0,001 Torr (110°/ 0,01 Torr) über.

Das IR-Spektrum stimmte mit dem eines Vergleichspräparates [67] überein (vgl. auch Versuch 18).

Im Destillationskolben blieb nur ein geringer brauner halbfester Rückstand, aus dem kein kristallines Produkt isoliert werden konnte.

20. Zersetzung von Hydroxymethyl-diäthyl-phosphin (II) bei Atmosphärendruck

10,41 g (0,087 Mol) des frisch destillierten Methylolphosphins II mit einem $Sdp._{10}$ 68-69° (vgl. Versuch 1a) wurden in einer Apparatur mit Rückflusskühler innerhalb 1 Stde. auf 200-215° erhitzt. Ab etwa 140° war starkes Sieden zu beobachten. Im Kühler schied sich kein polymerer Formaldehyd ab. Das Reaktionsgefäss wurde 3 Stdn. auf 200-215° gehalten, schliesslich 1/2 Stde. auf 250° erhitzt und 1 Stde. bei dieser Temperatur belassen.

Anschliessend wurde im Wasserstrahlvak. über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Nach einem nicht untersuchten Vorlauf von ein paar Tropfen gingen 5,97 g (57% d.Th.)

Methyl-diäthyl-phosphinoxyd (XXXVI) bei 103-106°/10 Torr über. Das Oxyd erstarrte an kühleren Stellen der Apparatur sofort zu eisblumenartigen Kristallen, die unter Feuchtigkeitsausschluss bei ca. 45° schmelzen, und an der Luft sofort zerfliessen. Bei nochmaliger Destillation lag der Sdp. bei 103°/10 Torr (233°/760 Torr) (Lit.: 230°/760 Torr [68]).

Die IR-Spektren der Substanz XXXVI und eines Vergleichspräparates [68] stimmten völlig überein (keine fehlenden bzw. zusätzlichen Banden). (vgl. Tab.VI, IR-Spektren)

Die im Anschluss an das Phosphinoxyd XXXVI zwischen 106° und 170°/10 Torr (1,35 g) bzw. bei 170-171,5°/10 Torr (1,26 g) übergehenden dicken farblosen Öle setzten sich mit Äthyljodid bzw. Schwefel um. Definierte Produkte konnten jedoch nicht erhalten werden. Während der letzten Phase der Destillation war bei einer Badtemperatur von 200° eine geringe Formaldehydabspaltung zu bemerken (Paraformaldehyd im Kühler).

II. 1-Hydroxyalkyl-phosphinoxyde

A. Umsetzungen von Phosphinen mit Ketonen und Sauerstoff (Tabelle IV)

21. (1-Hydroxyisopropyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXa)

2,1 g (0,0113 Mol) Diphenylphosphin wurden unter Stickstoff in überschüssigem Aceton gelöst. Durch die Lösung wurde 2 Stdn. lang reiner Sauerstoff (G_2-Fritte) geblasen. Dabei erwärmte sie sich anfangs auf ca. 30-40°.

Über Nacht kristallisierten 1,8 g (61,5% d.Th.) des Oxyds XXXIXa in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 142-144° (Zers.) aus, die zur Analyse aus Aceton umkristallisiert und (wie alle 1-Hydroxy-alkyl-phosphinoxyde) nur bei Raumtemperatur im Exsikkator über P_2O_5 und Paraffin getrocknet wurden.

5,088 mg Sbst.: 12,850 mg CO_2; 3,010 mg H_2O
(5,050 mg Sbst.: 12,800 mg CO_2; 2,970 mg H_2O)
13,310 mg Sbst.:110,98 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{15}H_{17}O_2P$ (260,3) Ber. C 69,22 H 6,58 P 11,90
Gef. C 68,92 H 6,62 P 12,11
(69,14) (6,58)

Der Mischschmp. mit einem nach L.Horner [72] dargestellten Vergleichspräparat zeigte keine Depression. (vgl. Versuch 30)

Die Oxydation von 1,043 g (0,0056 Mol) Diphenylphosphin mit aceton. Kaliumpermanganatlösung ergab 0,9 g (64% d.Th.) des Phosphinoxyds XXXIXa vom Schmp. und Mischschmp. 142-144° (Zers.).

22. (1-Hydroxy-isobutyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXb)

Beim Zusammengeben von 1,66 g (0,0089 Mol) Diphenylphosphin und 5 ccm Methyl-äthyl-keton trat keine Erwärmung ein. Nach 12 Stdn. war nichts ausgefallen. Nach Zusatz weiteren Ketons wurde wie in Versuch 21 verfahren. - Über Nacht kristallisierte das reine Produkt aus.
Ausbeute: 1,85 g (76% d.Th.) Schmp. 132-133° (Zers.)
Zur Analyse wurde aus Benzol umkristallisiert. Kurze farblose Nadeln vom obigen Schmp.

11,680 mg Sbst.: 10,00 mg CO_2; 2,46 mg H_2O

$C_{16}H_{19}O_2P$ (274,3) Ber. P 11,29 Gef. P 11,22

23. (1-Hydroxy-isoamyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXc)

3,25 g (0,0175 Mol) Diphenylphosphin wurden mit Methyl-isopropyl-keton wie in Versuch 21 umgesetzt. Über Nacht kristallisierten aus der Reaktionslösung 2,7 g vom Schmp. 131-132° (Zers.); aus der Mutterlauge konnten nach Zusatz von Petroläther weitere 1,5 g vom gleichen Schmp. gewonnen werden.
Ausbeute: 4,2 g (83% d.Th.)

Zur Analyse wurde aus Äthanol/Petroläther (60-80°) umkristallisiert zu dünnen Nadeln vom Schmp. 131-131,5° (Zers.)

4,137 mg Sbst.: 10,72 mg CO_2; 2,74 mg H_2O
9,860 mg Sbst.: 71,00 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{17}H_{21}O_2P$ (288,3) Ber. C 70,82 H 7,34 P 10,74
Gef. C 70,72 H 7,41 P 10,46

24. (1-Hydroxy-cyclopentyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXd)

Beim Mischen von 0,80 g (0,0043 Mol) Diphenylphosphin und 5 ccm Cyclopentanon war keine Erwärmung zu beobachten; nach 12-stdg. Stehen hatte sich kein Niederschlag gebildet, auch nicht nach Zusatz von Äther. Anschliessend wurde 5 Stdn. Sauerstoff eingeleitet.
Über Nacht kristallisierten 0,9 g (73% d.Th.) des Oxyds XXXIXd vom Schmp. 142-144° aus.
Zur Analyse wurde aus Chloroform/Petroläther (60-80°) umkristallisiert zu sehr dünnen glänzenden Nadeln.
Schmp. 143-144°.

11,835 mg Sbst.: 90,95 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{17}H_{19}O_2P$ (286,3) Ber. P 10,82 Gef. P 11,16

25. (1-Hydroxy-cyclohexyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXe)

2,0 g (0,0108 Mol) Diphenylphosphin wurden mit Cyclohexanon und Sauerstoff wie in Versuch 21 umgesetzt.
Schon während des Einleitens von Sauerstoff fiel ein dicker Kristallbrei aus.
Ausbeute: 2,1 g (65% d.Th.) Schmp. 160-162°
Zur Analyse wurde das Oxyd XXXIXe aus Chloroform/Petroläther (60-80°) umkristallisiert. Glänzende Nadeln vom Schmp. 160-161°. Der Mischschmp. mit dem Vergleichspräparat aus Versuch 32) zeigte keine Depression.

11,330 mg Sbst.: 82,23 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{18}H_{21}O_2P$ (300,3) Ber. P 10,31 Gef. P 10,54

26. (1-Hydroxy-cyclopentyl)-diäthyl-phosphinoxyd (XXXIXf)

Die Lösung von 1,8 g (0,02 Mol) Diäthylphosphin in 10 ccm Cyclopentanon wurde wie in Versuch 21 mit Sauerstoff behandelt. Die anfangs stark exotherme Reaktion musste durch Kühlung gemässigt werden.
Nach Absaugen der flüchtigen Komponenten blieb ein öliger Rückstand, der in Chloroform aufgenommen wurde. Nach Zusatz von Petroläther bis zur Trübung und längerem Stehen bei -20° konnte eine geringe Menge fester Substanz in viel Öl isoliert werden, die auf Ton abgepresst und aus Chloroform/Petroläther (60-80°) umkristallisiert in feinen verfilzten farblosen Nadeln anfiel. Zur Analyse wurde nochmals wie oben umkristallisiert.
Der Schmp. lag dann bei 132-133°.

4,635 mg Sbst.: 9,660 mg CO_2; 4,040 mg H_2O
7,376 mg Sbst.: 85,320 mg Phosphorammonmolybdat

$C_9H_{19}O_2P$ (190,2) Ber. C 56,83 H 10,07 P 16,28
Gef. C 56,87 H 9,76 P 16,79

27. (1-Hydroxy-cyclohexyl)-diäthyl-phosphinoxyd (XXXIXg)

1,8 g (0,02 Mol) Diäthylphosphin wurden mit Cyclohexanon nach Versuch 21 umgesetzt. Nach Eindampfen der Reaktionslösung, Aufnehmen des farblosen öligen Rückstands in Chloroform und Zusatz von Petroläther bis zur Trübung kristallisierte nach einiger Zeit bei -20° 1,0 g (24% d.Th.) einer Substanz aus, die sich durch Abdrücken auf Ton von öligen Nebenprodukten weitgehend befreien liess. Schmp. 132,5-137,5°
Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther (60-80°) erhöhte den Schmp. auf 142-143°. Feine farblose Nadeln.
Ausbeute: 0,35 g (8,5% d.Th.)
Zur Analyse wurde nochmals aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 142,5-143,5°

4,615 mg Sbst.: 9,955 mg CO_2; 4,090 mg H_2O
10,424 mg Sbst.: 105,840 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{10}H_{21}O_2P$ (204,3) Ber. C 58,80 H 10,37 P 15,16
Gef. C 58,87 H 9,92 P 14,75

28. (1-Hydroxy-benzhydryl)-diäthyl-phosphinoxyd (XXXIXh)

Die ätherische Lösung von 2,0 g (22 mMol) Diäthylphosphin und 4 g (0,022 Mol) Benzophenon wurde analog Versuch 21 mit Sauerstoff behandelt.
Der nach Absaugen des Äthers verbleibende ölige Rückstand wurde aus Chloroform/Petroläther nach längerem Stehen bei -20° kristallin erhalten. Schmelzbereich 44-110° (nach Abdrücken auf Ton). Aus Chloroform kristallisierte bei Zusatz von Petroläther (60-80°) wenig farbloses Phosphinoxyd vom Schmp. 125-126°. Nochmaliges Umkristallisieren wie oben ergab sehr feine verfilzte Kristallnadeln der analysenreinen Verbindung XXXIXh. Schmp. 125-126°

9,353 mg Sbst.: 69,310 mg Phosphorammonmolybdat
(9,752 mg Sbst.: 71,800 mg Phosphorammonmolybdat)

$C_{17}H_{21}O_2P$ (288,3) Ber. P 10,74 Gef. P 10,76
(10,69)

Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der organischen Phase konnten 2,0 g Benzophenon vom Schmp. und Mischschmp. 46-48° isoliert werden.

29. Bis-(1-hydroxy-isopropyl)-phenyl-phosphinoxyd (XXXIXi)

Beim Zusammengeben von 3,0 g (0,0273 Mol) Phenylphosphin und 25 ccm Aceton erwärmte sich das Gemisch nicht. Es wurde wie in Versuch 21 mit Sauerstoff umgesetzt. Nach Zugabe von Petroläther zur Reaktionslösung kristallisierten 1,7 g (26% d.Th.) des Oxyds aus, die von 121-123° unter Zersetzung schmolzen. Aus Chloroform/Petroläther (60-80°) wurden farblose glänzende Nadeln vom Schmp. 121,5-122,5° erhalten.

4,954 mg Sbst.: 10,820 mg CO_2; 3,400 mg H_2O
8,660 mg Sbst.: 75,310 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{12}H_{19}O_3P$ (242,3) Ber. C 59,50 H 7,91 P 12,78
Gef. C 59,59 H 7,68 P 12,62

B. Vergleichspräparate, Versuche zur Klärung des Mechanismus

30. (1-Hydroxy-isopropyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXa) aus Diphenylphosphinoxyd und Aceton
(In Anlehnung an eine Vorschrift von L.Horner [72])

Zu einer Natriumalkoholatlösung aus 0,05 g (2,71 mMol) Natrium und 10 ccm absol. Äthanol wurden 1,01 g (5 mMol) Diphenylphosphinoxyd [53] gegeben, anschliessend 10 ccm Aceton. Als über Nacht nichts auskristallisiert war, wurde die Reaktionslösung in Abänderung der oben erwähnten Vorschrift eingeengt, mit 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und dreimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzol. Lösung wurde getrocknet und hinterliess beim Eindampfen i.Vak. ein mit Kristallen durchsetztes Öl, das beim Übergiessen mit Aceton durchkristallisierte.
Umkristallisieren aus Aceton ergab 0,35 g (27% d.Th.) vom Schmp. 142-144° (Zers.). (Lit.: 152° (Zers.); Rohausbeute 18%) Der Mischschmp. mit dem Phosphinoxyd aus Versuch 21 zeigte keine Depression. (Analyse s. dort)

31. Umsetzung von Diphenylphosphinoxyd mit Aceton ohne Katalysator

2,02 g (0,01 Mol) Diphenylphosphinoxyd vom Schmp. 53-56,5° (Lit. 53-56° [53]) wurden mit 10 ccm Aceton übergossen. Das Oxyd ist in der Kälte schwer löslich. Beim Rückflusskochen entstand eine klare Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein farbloses Kristallisat ausfiel. Nach 1/2 Stde. war die Reaktion beendet. Durch Abkühlen wurde die Kristallisation vervollständigt.
Es ergaben sich 2,3 g Rohprodukt mit einem Schmelzbereich von 126-129° (Zers.). Umkristallisieren aus Aceton lieferte 1,20 g (46% d.Th.) reines XXXIXa vom Schmp. 142-142,5° (Zers.) Der Mischschmp. mit authent. Material zeigte keine Depression.

Dass sich Diphenylphosphinoxyd auch bei Raumtemperatur ohne Katalysator mit Aceton umsetzt, zeigte ein anderer Versuch. Wegen der Schwerlöslichkeit des Diphenylphosphinoxyds in Aceton kann aber die Reaktion nur in geringem Masse stattfinden. Immerhin wurden nach eintägigem Stehen Kristalle isoliert, die von 138,5-140,5° schmelzen. Der Mischschmp. mit dem authent. Vergleichspräparat zeigte keine Depression.

32. (1-Hydroxy-cyclohexyl)-diphenyl-phosphinoxyd (XXXIXe) aus Diphenylphosphinoxyd und Cyclohexanon

1,01 g (5 mMol) Diphenylphosphinoxyd, 10 ccm absol. Äthanol, 0,05 g Natrium und 10 ccm Cyclohexanon wurden analog Versuch 30 umgesetzt.
Nach 2-täg. Stehen bei Raumtemperatur waren 0,6 g mit etwas Alkoholat verunreinigtes Oxyd XXXIXe vom Schmp. 158-163° auskristallisiert. Aus Chloroform/Petroläther (60-80°) wurden 0,5 g der reinen Substanz erhalten. Schmp. und Mischschmp. mit dem Produkt aus Versuch 25 lagen bei 160-161°. Durch Aufarbeitung der Reaktionslösung wie in Versuch 30 konnten weitere 0,6 g XXXIXe vom Schmp. 160-162° isoliert werden.
Ausbeute: 1,1 g (73% d.Th.)

33. Umsetzung von Diphenylphosphin mit Benzylbromid in Aceton

Die Lösung von 4,5 g (0,024 Mol) Diphenylphosphin in 20 ccm Aceton wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Auf Zugabe von 10 g (0,058 Mol) Benzylbromid färbte sich das Reaktionsgemisch sehr langsam dunkel. Am 2. Tag begannen Kristalle sich abzuscheiden. Nach 4 Tagen wurde der Niederschlag abgesaugt und gut mit Aceton ausgewaschen: 3,9 g (36% d.Th.) Dibenzyl-diphenyl-phosphoniumbromid (XLVIII) vom Schmp. 245-255°. Durch Umkristallisieren aus Äthanol stieg der Schmp. auf 262-264°.
Ausbeute: 2,5 g (23,5% d.Th.)

Zur Analyse wurde nochmals aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 263-264,5°.

Aus der Mutterlauge liessen sich 3,5 g schwach bräunliche Kristalle gewinnen, die unter Zers. von 174-184° schmolzen. Es gelang nicht, daraus eine analysenreine Substanz zu erhalten.

Dibenzyl-diphenyl-phosphoniumbromid

5,159 mg Sbst.: 13,230 mg CO_2; 2,390 mg H_2O
9,550 mg Sbst.: 45,320 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{26}H_{24}BrP$ (447,4) Ber. C 69,80 H 5,41 P 6,93
Gef. C 70,00 H 5,18 P 6,89

III. Reaktionen der Hydroxymethyl-phosphoniumsalze

34. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs

a) von Bis-(hydroxymethyl)-diphenyl-phosphoniumbromid

Das Salz wurde aus dem Chlorid XV [14] durch Anionenaustausch mit Natriumbromid hergestellt. Es lässt sich besser als XV rein darstellen. Schmp. 147-148° (Äthanol)

8,496 mg Sbst.: 0,918 ccm Methylmagnesiumjodid,
davon 0,656 ccm für $H_{akt.}$

$C_{14}H_{16}BrO_2P$ (327,2) Ber. P 9,47 $H_{akt.}$ 0,62
Gef. P 9,50 $H_{akt.}$ 0,78

b) von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumbromid [14]

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 197-199°.

8,369 mg Sbst.: 0,368 ccm/10 Methylmagnesiumjodid
davon 0,216 ccm für $H_{akt.}$

$C_{19}H_{18}BrOP$ (373,3) Ber. $H_{akt.}$ 0,27 Gef. $H_{akt.}$ 0,26

A. Acylierungen mit Acet- und Benzoesäure-anhydrid
(Tabelle V)

35. (Acetoxy-methyl)-triphenyl-phosphoniumfluoborat (XLVa)

a) 0,3 g (0,91 mMol) Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (La) [14] wurden mit 1 ccm Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 1 Stde. auf 100° erwärmt. Beim Zufügen von 1 ccm HBF_4 (ca. 8n) zu der erkalteten Reaktionslösung fielen sofort 0,25 g (74% d.Th.) eines farblosen Produktes vom Schmp. 166-171° aus.

b) In einem analogen Versuch wurden 1,26 g (3,3 mMol) Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumfluoborat (Lc) [14] umgesetzt. Kurzes Erhitzen auf 100° genügt zur Vervollständigung der Reaktion. - Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile und Aufnehmen des Rückstands in Äthanol fielen auf Zusatz von Äther 1,35 g (97% d.Th.) Phosphoniumsalz (XLVa) vom Schmp. 170-173° aus.

Die Rohprodukte von a) und b) wurden gemeinsam aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 174°

15,265 mg Sbst.: 74,01 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{21}H_{20}BF_4O_2P$ (422,2) Ber. P 7,34 Gef. P 7,04

36. (Benzoyloxy-methyl)-triphenyl-phosphoniumfluoborat(XLVc)

1,9 g (0,005 Mol) Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumfluoborat (Lc) und 1,7 g (0,0075 Mol) Benzoesäureanhydrid (Schmp. 42°) wurden mit 1 Tropfen ca. 8n HBF_4 auf 115° erwärmt. Nach 2 1/2 Stdn. wurde zweimal am Rückfluss mit Äther digeriert, jedesmal abdekantiert und der Rückstand in heissem Äthanol gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 2,2 g (91% d.Th.) des Salzes XLVc in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 163-165° aus.
Umkristallisieren aus Äthanol lieferte das analysenreine Produkt. Schmp. 166-167°

4,416 mg Sbst.: 10,56 mg CO_2; 1,82 mg H_2O
14,60 mg Sbst.: 66,20 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{26}H_{22}BF_4O_2P$ (484,3) Ber. C 64,49 H 4,56 P 6,40
Gef. C 64,96 H 4,59 P 6,58

37. Tris-(benzoyloxy-methyl)-phenyl-phosphoniumfluoborat (XLVd)

1,1 g (0,0038 Mol) öliges Tris-(hydroxymethyl)-phenylphosphoniumfluoborat [14] wurden mit 4 g (0,0175 Mol) Benzoesäureanhydrid und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 2 1/2 Stdn. auf 100-115° erhitzt. Nach mehrfachem Digerieren mit Äther wurde die Reaktionsmasse in Äthanol aufgenommen. Mit Äther fiel ein schmieriges Produkt aus, das aus Eisessig in groben Kristallen vom Schmp. 109-113° kristallisierte. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol erhöhte den Schmp. des Salzes XLVa auf 113-115,5°.

11,733 mg Sbst.: 42,892 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{30}H_{26}BF_4O_6P$ (600,3) Ber. P 5,16 Gef. P 5,31

38. Bis-(acetoxy-methyl)-diphenyl-phosphoniumfluoborat (XLVe)

1,4 g (0,005 Mol) Bis-(hydroxymethyl)-diphenyl-phosphoniumchlorid (XV), 10 ccm Acetanhydrid und 2 Tropfen konz. H_2SO_4 ergaben bei der Umsetzung analog Versuch 35a) ein schmieriges Reaktionsprodukt. Es wurde in Äthanol aufgenommen und mit Silberfluoboratlösung wie üblich in das Phosphoniumfluoborat XLVe umgewandelt.
(vgl. auch Versuch 4a)
Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. des farblosen fein kristallinen Salzes bei 103-105,5°.

4,201 mg Sbst.: 7,92 mg CO_2; 1,85 mg H_2O
27,78 mg Sbst.:136,63 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{18}H_{20}BF_4O_4P$ (418,2) Ber. C 51,70 H 4,82 P 7,41
Gef. C 51,45 H 4,93 P 7,14

39. Bis-(acetoxymethyl)-dicyclohexyl-phosphonium-perchlorat (XLVf)

0,523 g (0,0018 Mol) Bis-(hydroxymethyl)-dicyclohexyl-phosphoniumchlorid (XXIV) (aus Versuch 10) wurden in 10 ccm Acetanhydrid gelöst und nach Zusatz von 2 Tropfen konz. H_2SO_4 1 Stde. auf 100° erwärmt. Die flüchtigen Komponenten wurden i. Vak. fast ganz entfernt. Der Rückstand löste sich in kaltem Äthanol; mit Äther fiel ein schmieriges Produkt aus. Seine wässr. Lösung schied bei Zugabe von 0,5 ccm 70-proz. Perchlorsäure ein farbloses Öl ab, das beim Anreiben kristallin erstarrte.
Ausbeute: 0,55 g (70% d.Th.) Schmp. 119-121,5°
Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert. Der Schmp. des Salzes XLVf erhöhte sich dadurch auf 123-124°.

3,340 mg Sbst.: 6,00 mg CO_2; 2,24 mg H_2O
21,82 mg Sbst.: 2,30 ccm n/50 $AgNO_3$

$C_{18}H_{32}ClO_8P$ (442,9) Ber. C 48,82 H 7,28 Cl 8,01
Gef. C 49,02 H 7,50 Cl 7,70

B. Umsetzung mit Phenyl-isocyanat

40. Phenyl-urethan LI des Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumfluoborats

1,9 g (0,005 Mol) Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumfluoborat wurden mit 1 ccm (0,0092 Mol) Phenylisocyanat 10 Min. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch blieb nach dem Abkühlen ein paar Stdn. unter Benzol stehen. Dann wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand einigemal nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet: 2,4 g (96% d.Th.) mit einem Schmelzbereich von 170-185° (Zers.)

Das Salz liess sich gut aus Äthanol umkristallisieren zu schwach rosa gefärbten schönen Nadeln vom Schmp. 187,5-189,5°.
Ausbeute: 1,5 g (60% d.Th.)

4,337 mg Sbst.: 9,92 mg CO_2; 1,76 mg H_2O
4,409 mg Sbst.: 0,114 ccm N_2 (26/747)
16,972 mg Sbst.: 71,80 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{26}H_{23}BF_4NO_2P$	Ber.	C 62,55	H 4,64	N 2,81	P 6,20
(499,3)	Gef.	C 62,42	H 4,54	N 2,90	P 6,14

C. Umsetzungen mit Diazomethan

41. Umsetzung von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphonium-jodid (Lb) mit Diazomethan

Einer Suspension von 2,1 g (0,005 Mol) Lb in wenig Methylenchlorid wurde so lange Methanol zugefügt, bis das Salz in Lösung gegangen war, anschliessend eine Lösung von Diazomethan in Methylenchlorid (aus Nitrosomethylharnstoff), bis die Gelbfärbung einige Zeit bestehen blieb.

Darauf wurde 1 Stde. am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile blieb ein farbloser Rückstand, der sich aus Äthanol/Äther fällen liess. Ausbeute 1,8 g (89% d.Th.) Methyl-triphenyl-phosphonium-jodid (LIIIa). Sc hmp. 180-182°. Umfällen aus Äthanol/Äther erhöhte den Schmp. auf 181-183°. Der Mischschmp. mit einem auf unabhängigem Weg (aus Triphenylphosphin und Methyljodid [81])dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

Aus dem Ätherfiltrat liessen sich 0,15 g (11% d.Th.) Triphenylphosphin vom Schmp. und Mischschmp. 78-79° isolieren.

42. Umsetzung von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphonium-fluoborat (Lc) mit Diazomethan

0,95 g (0,0025 Mol) Lc wurden in 10 ccm Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Diazomethan in Methylenchlorid versetzt, bis die gelbe Farbe des Diazomethans länger als 15 Min. bestehen blieb. Nach einiger Zeit schieden sich farblose Flocken ab. Mehrere Stdn. später wurde filtriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Aus

der äthanol. Lösung des öligen Rückstands wurden mit Äther 0,8 g eines farblosen nicht ganz schmierenfreien Produkts ausgefällt.

Zur Reinigung wurde es in Wasser aufgenommen und zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzol. Extrakte und das Ätherfiltrat hinterliessen beim Eindampfen einen Rückstand, der aus Äthanol/Wasser umkristallisiert 0,12 g (18% d.Th.) Triphenylphosphin vom Schmp. und Mischschmp. 79-80° ergab. Die wässr. Phase enthielt Methyl-triphenyl-phosphonium-fluoborat (LIIIb). Schmp. 126-128° (aus Äthanol)
Ausbeute: 0,45 g (50% d.Th.)
Der Mischschmp. mit dem in Versuch 44 dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

43. Umsetzung von Triphenylphosphin, Diazomethan und Borfluorwasserstoffsäure

1,75 g (0,0067 Mol) Triphenylphosphin wurden in 10 ccm Methylenchlorid gelöst. Bei Zugabe von 1,36 ccm (0,01 Mol) ca. 8n HBF_4 trübte sich die Lösung infolge des Wassergehalts der Säure. Auf die Gefahr einer teilweisen Methylierung am Alkohol wurden 15 ccm Äthanol zugegeben. Die Einwirkung von Diazomethan in Methylenchlorid geschah unter Kühlung. Eine bleibende Gelbfärbung konnte nicht erzielt werden.

Nach Zusatz von Äther fiel ein farbloser Niederschlag aus, der mehrmals aus Äthanol umkristallisiert wurde.
Ausbeute: 0,95 g (39% d.Th.) Schmp. 124-127°.
Die Substanz ist identisch mit dem in den Versuchen 42 und 44 erhaltenen Methyl-triphenyl-phosphoniumfluoborat (LIIIb) (Mischprobe).

Aus dem Ätherfiltrat wurde 1 g Triphenylphosphin zurückgewonnen und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. 79-80°.

44. Methyl-triphenyl-phosphoniumfluoborat (LIIIb)

Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid wurde aus Triphenylphosphin und Methyljodid gewonnen [81].

Bei Zugabe eines kleinen Überschusses an HBF_4 zu der wässr. Lösung des Jodids fiel ein farbloser Niederschlag aus. Er wurde aus Äthanol umkristallisiert. Der Schmp. der feinen farblosen Kristalle von LIIIb lag dann bei 125-127°.

16,57 mg Sbst.: 94,30 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{19}H_{18}BF_4P$ (364,2) Ber. P 8,51 Gef. P 8,26

D. Thermische Zersetzung von Hydroxymethyl-phosphoniumsalzen

45. Thermische Zersetzung von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (La)

2,1 g (0,0064 Mol) des Phosphoniumsalzes La wurden langsam über den Schmp. (190-193° (Zers.)) hinaus erhitzt (1 Stde. 240-250°, kurz 270°) und die entweichenden Gase in Wasser geleitet. Durch Titration der wässr. Lösung konnten 0,0052 Mol (81% d.Th.) Salzsäure nachgewiesen werden.

Der Kolbenrückstand wurde mit Äther ausgezogen. Nach Abdampfen des Äthers blieben 1,5 g (90% d.Th.) Triphenylphosphin vom Schmp. und Mischschmp. 80-82° zurück.

In anderen Versuchen wurde das Phosphoniumchlorid La im Wasserstrahlvak. bei einer Temperatur oberhalb des Schmp. zersetzt. Das entstehende Triphenylphosphin liess sich bei 220°/13 Torr destillieren (Schmp. 80-82°). Die Ausbeuten lagen hier bei 54%.

Schon bei Temperaturen weit unterhalb des Schmp. zersetzt sich Hydroxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid langsam i.Vak.

IV. Synthesen verschieden substituierter quartärer Phosphoniumsalze

Als Ausgangsmaterial wurde rohes Tris-(hydroxymethyl)-phenyl-phosphoniumchlorid (XXII) verwendet. Es enthielt von der Darstellung her wechselnde Mengen an Salzsäure, Formaldehyd und Wasser [14]. Daher war es nicht möglich, die Ausbeuten direkt auf dieses Salz zu beziehen. Als Bezugspunkt wurde allgemein das Ergebnis der 2. Titration gewählt. In einem Fall war die zur Salzeinwaage äquivalente Menge Phenylphosphin bekannt. Es stellte sich heraus, dass die Ausbeuten - auf die 2. Titration oder auf Phenylphosphin bezogen - innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmten, dass also die einzelnen Reaktionsschritte bis dahin nahezu quantitativ verlaufen waren.

Als Lösungsmittel wurde grundsätzlich (in Abänderung der Vorschrift von H.Hellmann und O.Schumacher) Methanol und als Base methanol. Kalilauge gewählt, die länger haltbar ist als die Lösung von Kaliumhydroxyd in Äthanol.

Die asymmetrischen Salze haben sehr schlechte Schmelzpunktseigenschaften. Geringste Mengen an Verunreinigungen bewirken eine grosse Depression.

46. Methyl-äthyl-benzyl-phenyl-phosphoniumjodid (LIV)

(vgl. Diss. O.Schumacher, Versuch 42)

Umsetzung:

a) 4,6 g rohes öliges Phosphoniumsalz XXII wurden unter Stickstoff in 25 ccm Methanol (sauerstoffrei) gelöst und mit 1n methanol. Kalilauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein titriert: Verbrauch 18,4 ccm.

b) Nach Zugabe von 3 ccm (ca. 0,04 Mol) Äthyljodid wurde die Lösung mehrere Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen, dann 2 1/2 Stdn. am Rückfluss erhitzt, und anschliessend i.Vak. bei ca. 50° zur Trockne gebracht.

Der Rückstand wurde in Methanol gelöst und das Lösungsmittel nach Abfiltrieren von Kaliumchlorid wieder entfernt.

c) Das entstandene Öl wurde wiederum unter Stickstoff in 25 ccm Methanol gelöst. Die Titration ergab einen Verbrauch von 14,0 ccm ln methanol. Kalilauge.

d) Nun wurden 3 ccm (ca. 0,05 Mol) Methyljodid zugefügt (Selbsterwärmung). Nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur und 2 1/2-stdg. Rückflusskochen wurden die flüchtigen Komponenten i.Vak. entfernt. Durch zweimaliges Behandeln des Rückstands mit methanol. Salzsäure in der Siedehitze und Absaugen i.Vak. ging das Jodid ins Chlorid über.

e) Das noch nicht HCl-freie Öl wurde unter Stickstoff in 25 ccm Methanol gelöst und mit ln methanol. Kalilauge titriert: Verbrauch 19,5 ccm.

f) Nach Zusatz von 2,5 ccm (ca. 0,02 Mol) Benzylchlorid blieb der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur sich selbst überlassen; anschliessend wurde 2 Stdn. am Rückfluss erhitzt.

Aufarbeitung:

Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in 30 ccm Wasser aufgenommen. Durch dreimaliges Ausschütteln mit Benzol liess sich überschüssiges Benzylchlorid entfernen. Beim Versetzen der wässr. Phase mit einer gesätt. wässr. Lösung von Natriumjodid fiel ein farbloses Öl aus, das beim Anreiben nach längerer Zeit erstarrte: 3,8 g

Das Produkt wurde aus Äthanol umkristallisiert. Der Schmp. der farblosen groben Kristalle, die sich an der Luft und unter Einfluss von Licht bald gelblich färben, lag bei 154,5-160,5°. Rohausbeute: 2,6 g (50% d.Th.)

Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol ergaben sich 1,75 g (34% d.Th.) des Salzes vom Schmp. 163-165°.

Der Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat [68] (Schmp. 166-167°) zeigte keine Depression.

47. Methyl-(n-propyl)-(n-butyl)-phenyl-phosphoniumjodid(LV)

Wie in Versuch 46 wurden umgesetzt:

a) 8,2 g rohes XXII in 40 ccm Methanol gelöst;
   1. Titration: 33 ccm ln methanol. Kalilauge.
b) Dazu 4 ccm (ca. 0,04 Mol) n-Propyljodid; nach Stehen über Nacht 3 Stdn. Rückfluss.
c) Rückstand in 40 ccm Methanol gelöst;
   2. Titration: 23,5 ccm ln methanol. Kalilauge.
d) Dazu 4,8 ccm (ca. 0,04 Mol) n-Butyljodid; nach Stehen über Nacht 3 Stdn. Rückfluss.
e) Rückstand in 40 ccm Methanol gelöst,
   3. Titration: 19,8 ccm ln methanol. Kalilauge.
f) Dazu 3 ccm (ca. 0,05 Mol) Methyljodid; starke Selbsterwärmung; nach Stehen über Nacht 1 Stde. Rückfluss.

Aufarbeitung:

Nach Umwandlung des Jodids in Chlorid mit methanol. Salzsäure (vgl. Versuch 46) wurde die alkohol. Lösung durch Filtrieren von der Hauptmenge Kaliumchlorid befreit und eingedampft. Der Rückstand wurde in 40 ccm Wasser aufgenommen, die wässr. Lösung dreimal mit Benzol ausgeschüttelt und mit Natriumjodidlösung versetzt. Das ausgefallene farblose Öl liess sich auch nach längerem Stehen und Anreiben nicht ganz fest erhalten. So wurde die wässr. Lösung abgegossen und das halbfeste Produkt im Exsikkator getrocknet.

Aus Äthanol/Äther kristallisierten bei -20° nach mehreren Tagen 3,4 g LV mit dem Schmelzbereich 115-135°. - Umkristallisieren aus Äthanol ergab 0,6 g vom Schmp. 145,5-146,5° und 1,4 g (aus der Mutterlauge, mit Äther) vom Schmp. 140,5-142,5°.

Rohausbeute: 2,0g (24% d.Th.)

Nach wiederholter Reinigung aus Äthanol/Äther bzw. Methanol/Essigester lag der Schmp. des analysenreinen Salzes bei 152,5-153,5°.

3,786 mg Sbst.: 6,670 mg CO_2; 2,220 mg H_2O
5,842 mg Sbst.: 34,490 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{14}H_{24}JP$ (350,2) Ber. C 48,01 H 6,91 P 8,84
Gef. C 48,07 H 6,56 P 8,57

48. Methyl-(n-propyl)-(n-butyl)-phenyl-phosphoniumjodid (LV) (Isolierung einer Zwischenstufe) (vgl. Versuch 47)

25 g öliges rohes XXII wurden in 100 ccm Methanol gelöst und mit 1n methanol. Kalilauge titriert: Verbrauch 101 ccm.- Nach Zugabe von 15 ccm n-Propyljodid wurde die Reaktionslösung 1 1/2 Stdn. bei Raumtemperatur belassen, danach 3 1/2 Stdn. am Rückfluss gekocht. Vom ausgefallenen Kaliumchlorid wurde abfiltriert, dann i.Vak. zur Trockne eingedampft und das Eindampfen noch zweimal mit Benzol wiederholt.

Der Rückstand, gelöst in 100 ccm Methanol, verbrauchte bei der 2. Titration 81 ccm 1n methanol. Kalilauge. - Die resultierende Lösung wurde mit 15 ccm n-Butyljodid versetzt. Nach Stehen über Nacht und 3-stdg. Rückflusskochen wurde i.Vak. eingedampft und das Eindampfen wie oben zweimal mit Benzol wiederholt.

Zur Reinigung wurde der ölige Rückstand in 30 ccm Wasser aufgenommen und mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Anorganische Salze und Formaldehyd blieben in der wässr. Phase. Die organische Lösung hinterliess beim Eindampfen 37 g eines farblosen Öls, das hauptsächlich aus (n-Propyl)-(n-butyl)-hydroxymethyl-phenyl-phosphoniumjodid bestand (wie die weitere Umsetzung zeigte).

20 g des erhaltenen Öls wurden mit 10 g feingepulverten Natriumhydroxyds vermischt und in einem Kölbchen mit aufgesetzter Destillationsapparatur langsam i.Vak. erwärmt. Zusammen mit etwas Wasser ging bei steigender Temperatur langsam ein Öl über, das in wenig Benzol aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert wurde. Der Vorlauf wurde verworfen.

Die Hauptfraktion, 3,5 g (n-Propyl)-(n-butyl)-phenylphosphin (LVII) vom $Sdp._{10}$ 127-130°, wurde mit 2 ccm Methyljodid in 15 ccm absol. Äthanol umgesetzt. Die stark exo-

therme Reaktion musste durch Kühlung gemässigt werden. Über Nacht vervollständigte sich die Umsetzung. Nach Absaugen überschüssigen Alkylierungsmittels ergaben sich 5,9 g Phosphoniumsalz, das von 133-138° schmolz. Umkristallisieren aus Methanol/Essigester/Petroläther lieferte 4,3 g des Jodids LV vom Schmp. 142,5-145,5°.
Der Mischschmp. mit der authent. p.a.-Substanz lag bei 145,5-148,5°.

Ein Nachlauf von 130-146°/10 Torr (0,75 g) ergab bei der Alkylierung mit Methyljodid ebenfalls das Salz LV. Nach der Reinigung wie oben blieben 0,7 g vom Schmp. 149,5-151,5°. Mischschmp. mit der authent. p.a.-Substanz 150,5-152,5°.

Gesamt-Rohausbeute: 5,0 g (32% d.Th., auf die 2. Titration bezogen)

49. (n-Propyl)-(n-butyl)-benzyl-phenyl-phosphoniumjodid(LVI)

Wie in Versuch 46 wurden umgesetzt:

a) 6,1 g rohes XXII in 30 ccm Methanol gelöst;
   1. Titration: 24,5 ccm 1n methanol. Kalilauge.
b) Dazu 3 ccm (ca. 0,03 Mol) n-Propyljodid; nach Stehen über Nacht 3 Stdn. Rückfluss.
c) Rückstand in 30 ccm Methanol gelöst;
   2. Titration: 17,7 ccm 1n methanol. Kalilauge.
d) Dazu 3,6 ccm (ca. 0,03 Mol) n-Butyljodid; nach Stehen über Nacht 3 Stdn. Rückfluss.
e) Der Rückstand (Jodid) wurde mit methanol. Salzsäure ins Chlorid übergeführt (vgl. Versuch 46) und in 40 ccm Methanol aufgenommen.
   3. Titration: 28 ccm 1n methanol. Kalilauge (viel anhaftende Salzsäure).
f) Dazu 3 ccm (ca. 0,03 Mol) Benzylchlorid; 3 Stdn. Rückfluss.

Aufarbeitung:

Nach Abfiltrieren vom Kaliumchlorid wurden die flüchtigen Komponenten i.Vak. weitgehend entfernt. Der ölige Rückstand wurde in 40 ccm Wasser aufgenommen; nach dreimaligem Aus-

schütteln mit Benzol fiel auf Zusatz von überschüssiger gesätt. Natriumjodidlösung ein farbloses Öl aus, das sich beim Anreiben nach einiger Zeit verfestigte. Es wurde abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet: 7,6 g.

Aus Äthanol kristallisierten 3,2 g LVI, die von 125-132° schmolzen. Die weitere Reinigung aus äthanol. Lösung durch Fällen mit Äther lieferte ein farbloses Salz vom Schmp. 130-135° in einer Ausbeute von 2,55 g (34% d.Th.)

Zur Analyse wurde noch mehrmals aus Aceton/Äther und aus Methanol/Essigester umkristallisiert. Der Schmp. erhöhte sich schliesslich auf 138,5-140,5°.

3,029 mg Sbst.: 6,250 mg CO_2; 1,730 mg H_2O
9,732 mg Sbst.:48,350 mg Phosphorammonmolybdat

$C_{20}H_{28}JP$ (426,3)	Ber.	C 56,35	H 6,62	P 7,26
	Gef.	C 56,31	H 6,39	P 7,21

Tabelle VI: Infrarot-Daten

Angegeben sind die Wellenzahlen der Hauptbanden zwischen 1000 und 3300 cm^{-1}. Die Lage der OH-Banden scheint durch H-Bindung zwischen P-O- und Methylolgruppen bzw. durch die positive Ladung in den Phosphoniumsalzen zu niederen Frequenzen verschoben zu sein. In Klammern stehen einige versuchsweise Zuordnungen.

Verbindung	Versuch Nr.	Versuch S.	Allg. Teil S.	IR-Nr.	ν max (in KBr, wenn nicht anders angegeben; apparativ bedingte Ungenauigkeit: 5 cm^{-1})
XIV	6b	67	29	6887	1054;1123;1154(PO);1212;1437 (P-Aryl);3200(OH)
XIII	6a	66	29	6143	1040;1105;1434(P-Aryl);3275(OH)
XXI	8c	70	32	6145	1056;1142(PO);1439(P-Aryl);3250(OH)
XX	8b	69	32	6144	1037;1050;1106;1182;1417;1432 (P-Aryl);3260(OH)
XXVIII	14b	75	35	6906	1049;1115;1141u.1152(PO);1446; 2940u.2860(CH);3250(OH)
XXIX	14a	74	35	6907	1002;1037u.1048;1448;2870u.2940 (CH);3290(OH)
III	2a	61	25	6886	1008;1044;1408;1446;3240(OH)
XXIV	10	71	33	6727	1046;1412;1440;2920(CH);3145(OH)
XV	5b	66	30	6885	1050u.1056;1111u.1119;1438 (P-Aryl);3140(OH)
La			53	1895	1049;1112;1430(P-Aryl);2765;2980(OH)
Lc	41	93	53	570	1043;1108;1425(P-Aryl);3080(OH)
XXXI	17	78	38	6056	Die Spektren sind identisch.
	Vgl.-Präp.			6055	1106;1121;1171(PO);1437(P-Aryl)
XXXV	19	80	39	6969	Die Spektren stimmen überein.
	18	79		6561	1114;1173(PO);1210;1290;1447;
	Vgl.-Präp.			6980a	2930u.2850(CH); in CCl_4
XXXVI	20	82	40	6953	Die Spektren sind identisch. 1018;1040;1177(PO);1241;1271;1296; 1414;1460;2975(CH); in CCl_4
	Vgl.-Präp.				

Literatur

1) W.KUCHEN u.H.BUCHWALD, Chem.Ber. 91, 2296 (1958)
Chem.Ber. 92, 227 (1959)

2) L.HORNER, P.BECK u. H.HOFFMANN, Chem.Ber. 92, 2088 (1959)

3) K.ISSLEIB u. A.TZSCHACH, Chem.Ber. 92, 1118 (1959)

4) H.ALBERS u. W.SCHULER, Ber.dtsch.chem.Ges. 76, 23 (1943)

5) N.KREUTZKAMP, Chem.Ber. 87, 919 (1954)

6) F.PASS, E.STEININGER u. H.SCHINDLBAUER, Mh.Chem. 90, 792 (1959)

7) L.HORNER, H.HOFFMANN u. V.G.TOSCANO, Chem.Ber. 95, 536 (1962)

8) W.J.BAILEY u. S.A.BUCKLER, J.Amer.chem.Soc. 79, 3567 (1957)
W.J.BAILEY, S.A.BUCKLER u. F.MARKTSCHEFFEL, J.org.Chem. 25, 1996 (1960)

9) S.T.D. GOUGH u. S.TRIPPETT, J.chem.Soc.(London) 1961, 4263

10) R.C.HINTON u. F.G.MANN, J.chem.Soc.(London) 1959, 2835

11) M.GRAYSON, P.T.KEOUGH u. G.A.JOHNSON, J.Amer.chem.Soc. 81, 4803 (1959)

12) H.HOFFMANN, Ang.Chem. 72, 77 (1960)

13) H.HELLMANN u. O.SCHUMACHER, Ang.Chem. 72, 211 (1960)

14) O.SCHUMACHER, Dissertation Tübingen 1961

15) F.G.MANN u. J.T.MILLAR, J.chem.Soc.(London) 1952, 4453

16) R.C.HINTON, F.G.MANN u. D.TODD, Proc.chem.Soc.(London) 1959, 365

17) B.A.ARBUSOV u. G.M.VINOKUROVA, Doklady Akad.Nauk.SSSR 127, (1959)

18) M.M.RAUHUT, I.HECHENBLEIKNER, H.A.CURRIER, F.C.SCHAEFERY u. V.P.WYSTRACH, J.Amer.chem.Soc. 81, 1103 (1959)

19) FARBWERKE HOECHST, M.REUTER u. E.WOLF, Dtsch.Auslegeschrift 1 078 574 v. 13.4.1957/31.3.1960

20) N.V.de BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ, Brit.Pat. 673 451 (1952); C.A. 47, 5426 (1953)

21) H.HOFFMANN, Chem.Ber. 94, 1331 (1961)

22) AMERICAN CYANAMID CO., S.A.BUCKLER u. M.EPSTEIN Belg.Pat. 598 731 v. 30.12.60/30.6.61

23) R.SASIN, W.F.OLSZEWSKI, J.R.RUSSELL u. D.SWERN, J.Amer.chem.Soc. 81, 6275 (1959)

24) C.E.GRIFFIN u. H.J.WELLS, J.org.Chem. 24, 2049 (1959)

25) N.KREUTZKAMP u. H.STORK, Naturwiss. 47, 497 (1960)

26) L.HORNER u. H.HOFFMANN, Ang.Chem. 68, 473 (1956)

27) EUG.MÜLLER, Neuere Anschauungen der org. Chemie, Springer Verlag, 2. Auflage 1957, S. 221

28) H.HELLMANN u. G.OPITZ, α-Aminoalkylierung, Verlag Chemie 1960, S. 10 u. 11

29) E.R.ALEXANDER u. E.J.UNDERHILL, J.AMER. chem.Soc. 71, 4014 (1949)

30) L.HORNER, H.WINKLER, A.RAPP, A.MENTRUP, H.HOFFMANN u. P.BECK, Tetrahedron Letters 1961, 161

31) W.C.DAVIES u. W.P.G.Lewis, J.chem.Soc.(London) 1934, 1599

32) E.BERGMANN u. W.SCHÜTZ, Z.physik.Chem.B 19, 401 (1932)

33) T.D.STEWART u. H.P.KUNG, J.Amer.chem.Soc. 55, 4813 (1933)

34) GIRARD, Ann.chim. 6 2,2 (1884)

35) MESSINGER u. ENGELS, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 326 (1888) 21, 2919 (1888)

36) A.HOFFMAN, J.Amer.chem.Soc. 43, 1684 (1921

37) A.HOFFMAN, J.Amer.chem.Soc. 52, 2995 (1930)

38) S.A.BUCKLER u. V.P.WYSTRACH, J.Amer.chem.Soc. 83, 168 (1961)

39) S.A.BUCKLER, J.Amer.chem.Soc. 82, 4215 (1960)

40) AMERICAN CYANAMID CO., S.A.BUCKLER u. V.P.WYSTRACH, Amer.Pat. 2 845 454 v. 27.6.1957/29.7.1958

41) CH.R.RAVER, R.A. 137 916 v. 19.9.1960/10.5.1961

42) M.EPSTEIN u. S.A. BUCKLER, J.Amer.chem.Soc. 83, 3279 (1961)

43) FARBWERKE HOECHST, M.REUTER u. L.ORTHNER, Dtsch.Auslegeschrift 1 035 135 v. 23.1.1957/31.7.1958

44) FARBWERKE HOECHST, M.REUTER u. L.ORTHNER, Dtsch.Auslegeschrift 1 075 610 v. 14.5.1958/18.12.1960

45) M.S.KHARASCH, R.A.MOSHER u. I.S.BENGELSDORF, J.org.Chem. 25, 1000 (1960)

46) H.SCHINDLBAUER u. K.KIRSCH, Österr.Chemiker-Ztg. 62, 321 (1961)

47) H.SCHINDLBAUER u. E.STEININGER, Mh.Chem. 92, 868 (1961)

48) M.SANDER, Chem.Ber. 93, 1220 (1960)

49) A.W.FRANK, J.org.Chem. 24, 966 (1959)

50) M.M.RAUHUT, I.HECHENBLEIKNER, H.A.CURRIER u. V.P.WYSTRACH, J.Amer.chem.Soc. 80, 6690 (1958)

51) S.A.BUCKLER u. M.EPSTEIN, J.Amer.chem.Soc. 82, 2076 (1960)

52) R.H.WILLIAMS u. L.A.HAMILTON, J.Amer.chem.Soc. 74, 5418 (1952)

53) B.B.HUNT u. B.C.SAUNDERS, J.chem.Soc.(London) 1957, 2413

54) R.C.MILLER, C.D.MILLER, W.ROGERS u. L.A.HAMILTON, J.Amer.chem.Soc. 79, 424 (1957)

55) G.PETERS, J.Amer.chem.Soc. 82, 4751 (1960)

56) A.N.PUDOVIC u. B.A.ARBUSOV, Doklady Akad.Nauk.SSSR 73, 327 (1950); C.A. 45, 2853 (1951)

57) E.K.FIELDS, J.Amer.chem.Soc. 74, 1528 (1952)

58) S.FRANK u. S.A.BUCKLER, Belg.Pat. 593 597 v. 29.7.1960/ 30.1.1961

59) S.TRIPPETT, J.chem.Soc.(London) 1961, 2813

60) L.HORNER, H.HOFFMANN, H.G.WIPPEL u. G.HASSEL, Chem.Ber. 91, 52 (1958)

61) G.W.FENTON u. C.K.INGOLD, J.chem.Soc.(London) 1929, 2342
L.HEY u. C.K.INGOLD, J.chem.Soc.(London) 1933, 531

62) G.AKSNES, Acta chem.Scand. 15, 438 (1961)

63) J.BADER, Dissertation Tübingen 1962

64) K.ISSLEIB u. A.TZSCHACH, Chem.Ber. 92, 704 (1959)

65) S.HÜNIG u. M.KIESSEL, Chem.Ber. 91, 380 (1958)

66) A.MICHAELIS u. H.v.SODEN, Liebigs Ann.Chem. 229, 295 (1885); u. zwar S. 316

67) K.ISSLEIB u. L.BALDAUF, P.C.H. f. Deutschland 99, 329 (1960)

68) J.MEISENHEIMER u. MITARB., Liebigs Ann.Chem. 449, 213 (1926)

69) G.M.KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, New York 1950, S.197

70) H.BÖHME, E.MUNDLOS u. O.E.HERBOTH, Chem.Ber. 90, 2003 (1957)

71) G.OPITZ, H.HELLMANN u. H.W.SCHUBERT, Liebigs Ann.Chem. 623, 117 (1959)

72) L.HORNER, H.HOFFMANN, H.G.WIPPEL u. G.KLAHRE, Chem.Ber. 92, 2499 (1959)

73) A.W.HOFMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 4, 605 (1871)
6, 292 (1873)

74) L.HORNER, P.BECK u. V.G.TOSCANO, Chem.Ber. 94, 1317 (1961)

75) G.M.KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, New York 1950, S. 137

76) L.HORNER u. A.MENTRUP, Liebigs Ann.Chem. 646, 65 (1961)

77) A.W.HOFMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 4, 430 (1871)

78) B.BUCHNER u. L.B.LOCKHART, J.Amer.chem.Soc. 73, 755 (1951)

79) A.MICHAELIS, Liebigs Ann.Chem. 181, 265 (1876)

80) K.ISSLEIB u. A.BRACK, Z.anorg.allg.Chem. 277, 258 (1954)

81) A.MICHAELIS u. L.GLEICHMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 15, 801 (1882)

Lebenslauf

Am 16. Juni 1934 wurde ich als Sohn des Stadtinspektors Rudolf Birkner und seiner Ehefrau Frieda, geb. Mende, in Hindenburg/Oberschlesien geboren.

Von 1940 bis 1944 besuchte ich die Volksschule, von 1944 bis Januar 1945 die Oberrealschule in Hindenburg, bis meine Mutter, meine beiden Schwestern und ich nach Kelheim in Niederbayern evakuiert wurden. Im August desselben Jahres starb mein Vater in einem sibirischen Internierungslager.

Nach kurzzeitigem Besuch der Volksschule in Kelheim und des Humanistischen Gymnasiums in Regensburg trat ich 1947 in die zweite Klasse des Humanistischen Gymnasiums in Ehingen (Donau) ein, das ich 1954 mit dem Reifezeugnis verliess.

Im Sommersemester 1954 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Tübingen, wo ich im Juni 1957 das Diplom-Vorexamen, im November 1959 das mündliche Diplom-Hauptexamen bestand. Danach führte ich die Diplom- und Doktorarbeit am Chemischen Institut der Universität Tübingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Hellmann durch.

Während meines Studiums habe ich in den Semesterferien insgesamt etwa ein Jahr als Werksstudent gearbeitet.

Meine akademischen Lehrer waren

in Chemie die Herren Professoren: K.Brodersen, H.Hellmann, G.Kortüm, Eugen Müller, W.Rüdorff, G.Schramm und G.Wittig, sowie Herr Dozent Dr. G.Opitz,

in Physik und Mathematik die Herren Professoren: W.Kossel, G.Möllenstedt, R.Mühleisen und W.Schweizer,

in Volkswirtschaft die Herren Professoren: E.Arndt, J.Griesmeier; N.Kloten und W.Koch, sowie die Herren Dozenten F.U.Willeke und G.Zeitel.